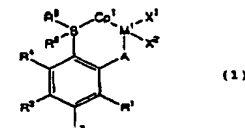
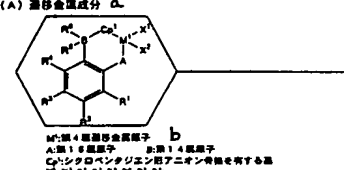
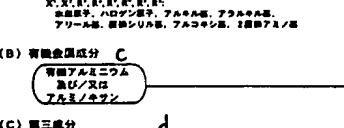
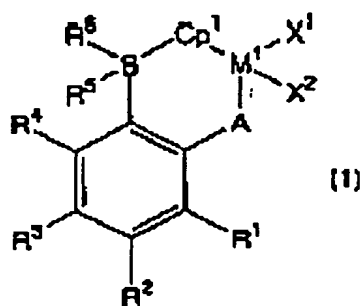




<p>(51) 国際特許分類6 C07F 7/28, 17/00, C07C 43/215, 41/30, C07F 7/08, 7/12, C08F 4/642, 10/00, C07B 61/00, B01J 31/22</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/03992</p> <p>(43) 国際公開日 1997年2月6日(06.02.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01975</p> <p>(22) 国際出願日 1996年7月15日(15.07.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/178726 1995年7月14日(14.07.95)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 片山博晶(KATAYAMA, Hiroaki)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市不入斗135-315 Chiba, (JP) 並河正明(NABIKI, Masaaki)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市不入斗135-512 Chiba, (JP) 今井昭夫(IMAI, Akio)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市青葉台3-17-10 Chiba, (JP) 宮下 晃(MIYASHITA, Akira)[JP/JP] 〒362 埼玉県上尾市小泉84-90 Saitama, (JP)</p>		<p>渡辺 毅(WATANABE, Tsuyoshi)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市有秋台西1-9-415 Chiba, (JP) 常法寺博文(JOHOHJI, Hirofumi)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市有秋台西1-9-111 Chiba, (JP) 織田佳明(ODA, Yoshiaki)[JP/JP] 〒561 大阪府豊中市曽根東町2-10-4-449 Osaka, (JP) 花岡秀典(HANAOKA, Hidenori)[JP/JP] 〒542 大阪府大阪市中央区日本橋1-23-39 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: <b>TRANSITION METAL COMPLEX, PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF, POLYMERIZATION CATALYST FOR OLEFINS CONTAINING THE COMPLEX, AND PROCESS FOR PRODUCING OLEFIN POLYMERS</b></p> <p>(54) 発明の名称 遷移金属錯体、その製造方法、該遷移金属錯体を含有するオレフィン重合用触媒、およびオレフィン重合体の製造方法</p> <p>(57) Abstract A transition metal complex represented by general formula (1) (wherein M<sup>1</sup> is a Group 4 transition metal of the periodic table; A is a Group 16 element of the periodic table; B is a Group 14 element of the periodic table; C<sub>p</sub><sup>1</sup> is a group having a cyclopentadiene-type anionic skeleton; X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are each independently hydrogen, halogeno, optionally halogenated C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl, optionally halogenated C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> substituted silyl or the like, or alternatively R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> may be united arbitrarily to form a ring); a process for the preparation thereof; an intermediate of the transition metal complex; a process for the preparation of the intermediate; a polymerization catalyst for olefins containing the transition metal complex; and a process for producing olefin polymers.</p> <div style="text-align: center;">  <p>(1)</p> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="893 1386 1461 1722"> <p>(A) 遷移金属成分 a</p>  <p>(B) 有機金属成分 c</p>  <p>(C) 第三成分 d</p> <p>(遷移金属と反応してイオン性の錯体を形成する化合物)</p> </div> <div data-bbox="763 1722 1526 1974"> <p>a ... Transition metal component</p> <p>b ... M<sup>1</sup>: Group 4 transition metal</p> <p>A: Group 16 element</p> <p>B: Group 14 element</p> <p>C<sub>p</sub><sup>1</sup>: group having a cyclopentadiene-type anionic skeleton</p> <p>X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>: hydrogen, halogeno, alkyl, aralkyl, aryl, substituted silyl, alkoxo or disubstituted amino</p> <p>c ... Organometallic component organosiluminane and/or aluminosilane</p> <p>d ... Third component (compound which reacts with a transition metal to form an ionic complex)</p> <p>e ... Olefin polymer</p> </div> </div>		

## (57) 要約

## 一般式 (1)



(式中、 $M^1$ は元素の周期律表の第4族の遷移金属原子を示し、 $A$ は元素の周期律表の第16族の原子を示し、 $B$ は元素の周期律表の第14族の原子を示す。 $Cp^1$ はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基である。 $X^1$ ,  $X^2$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~20の置換シリル基等を示す。また、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ は任意に結合して環を形成してもよい。)

で示される遷移金属錯体、その製造方法、該遷移金属錯体の中間体、その中間体の製造方法、該遷移金属錯体を含有するオレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法を提供するものである。

## 情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AU	オーストラリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	PR	プエルトリコ
AZ	アゼルバイジャン	ES	スペイン	LR	リベリア	RO	ルーマニア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BB	バハマ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BE	ベルギー	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BF	ブルキナ・ファソ	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MG	モザンビーク	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MK	マケドニア共和国	TD	チャド
CA	カナダ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
CC	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CH	スイス	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム

## 明 細 書

遷移金属錯体、その製造方法、該遷移金属錯体を含有するオレフィン重合用触媒、およびオレフィン重合体の製造方法

5

## 技術分野

本発明は、遷移金属錯体およびその製造方法ならびにそれを含む重合触媒およびそれを用いる重合体の製造方法に関する。

## 背景技術

- 10 既に、メタロセン錯体を用いるオレフィン重合体の製造法については多くの報告がなされている。例えば、特開昭58-19309号公報において、メタロセン錯体とアルミノキサンを用いたオレフィン重合体の製造方法に関して報告されている。このビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド及びメチルアルミノキサンを用いた触媒でオレフィン重合を行うと、得られるオレフィン
- 15 重合体の分子量が低いという問題があった。この問題を改良するために、WO 87/02370号公報において、少なくとも2個の水酸基を有する有機化合物と遷移金属化合物との反応物を用いることが報告されている。しかし、その報告にある2, 2'-チオビス（6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）チタンジクロライド及びメチルアルミノキサンを用いた系においても、特開平5-2
- 20 30133号公報に記載の2, 2'-チオビス（6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）チタンジクロライド、トリイソブチルアルミニウム及びトリフェニルメタンテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素を用いた系においても、分子量は改良されるものの、その活性は工業的観点からは低いという問題点があった。
- 25 また、既知のメタロセン錯体、例えば、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリル（tert-ブチルアミド）（テトラメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロライドなどは、芳香族炭化水素溶媒には可溶であるが、飽和炭化水素溶媒には不溶であるという問題が

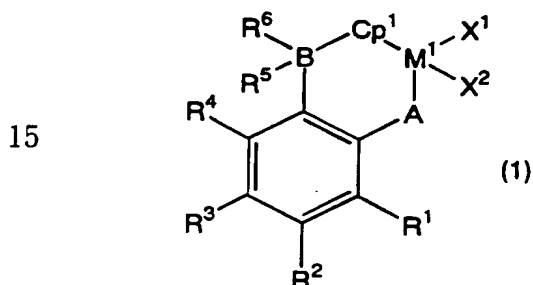
あるため、かかる錯体を含む重合触媒は飽和炭化水素系溶媒を用いて重合体を製造することができなかった。

- 本発明はこのような状況に鑑み、工業的観点で重要な、オレフィン重合の工業プロセスにおいて効率的な反応温度で高活性で、飽和炭化水素溶媒に可溶な錯体を提供し、その錯体を含有する高活性なオレフィン重合用触媒と、それを用いたオレフィン重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

発明の開示

- 本発明者らは上記の目的を達成するために、遷移金属錯体及びオレフィン重合用触媒について鋭意研究を続けてきた。その結果、ヘテロ原子を置換基に持つ芳香環とシクロペンタジエンル環を共有結合基で連結した配位子を持つ、飽和炭化水素溶媒に可溶な遷移金属錯体を発見し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、一般式 (1)



(式中、 $M^1$  は元素の周期律表の第 4 族の遷移金属原子を示し、 $A$  は元素の周期律表の第 16 族の原子を示し、 $B$  は元素の周期律表の第 14 族の原子を示す。

- 20  $Cp^1$  はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基である。 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～20 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール基、ハロゲン原子  
25 で置換されていてもよい炭素原子数 1～20 の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリールオキシ基または炭素原子数 2～20 の 2 置換アミノ基を示す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  は任意に結

合して環を形成していてもよい。)

で示される遷移金属錯体(以下、化合物〔1〕と称する。)およびそれを含む重合触媒を提供するものである。

〔遷移金属錯体〕

- 5 化合物〔1〕において、 $M^1$  で示される遷移金属原子とは、元素の周期律表(IUPAC無機化学命名法改定版1989)の第4族の遷移金属原子であり、例えばチタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子などが挙げられる。

Aとして示される元素の周期律表の第16族の原子としては、例えば酸素原子、硫黄原子、セレン原子などが挙げられ、好ましくは酸素原子である。

- 10 Bとして示される元素の周期律表の第14族の原子としては、例えば炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子などが挙げられる。

置換基 $Cp^1$ として示されるシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基としては、例えば $\eta^5$ -シクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -メチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -ジメチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -トリメチルシクロペン

- 15 タジエニル基、 $\eta^5$ -テトラメチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -エチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -*n*-プロピルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -イソプロピルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -*n*-ブチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -*sec*-ブチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -*tert*-ブチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -*n*-ペンチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -ネオペンチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -*n*-ヘキシルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -*n*-オクチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -フェニルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -ナフチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -トリエチルシリルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -*tert*-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -インデニル基、 $\eta^5$ -メチルインデニル基、 $\eta^5$ -ジメチルインデニル基、 $\eta^5$ -エチルインデニル基、 $\eta^5$ -*n*-プロピルインデニル基、 $\eta^5$ -イソプロピルインデニル基、 $\eta^5$ -*n*-ブチルインデニル基、 $\eta^5$ -*sec*-ブチルインデニル基、 $\eta^5$ -*tert*-ブチルインデニル基、 $\eta^5$ -*n*-ペンチルインデニル基、 $\eta^5$ -ネオペンチルインデニル基、 $\eta^5$ -*n*-ヘキシルインデニル基、 $\eta^5$ -*n*-オクチル
- 20  
25

- インデニル基、 $\eta^5$ -*n*-デシルインデニル基、 $\eta^5$ -フェニルインデニル基、 $\eta^5$ -メチルフェニルインデニル基、 $\eta^5$ -ナフチルインデニル基、 $\eta^5$ -トリメチルシリルインデニル基、 $\eta^5$ -トリエチルシリルインデニル基、 $\eta^5$ -*tert*-ブチルジメチルシリルインデニル基、 $\eta^5$ -テトラヒドロインデニル
- 5 基、 $\eta^5$ -フルオレニル基、 $\eta^5$ -メチルフルオレニル基、 $\eta^5$ -ジメチルフルオレニル基、 $\eta^5$ -エチルフルオレニル基、 $\eta^5$ -ジエチルフルオレニル基、 $\eta^5$ -*n*-プロピルフルオレニル基、 $\eta^5$ -*i*-*n*-プロピルフルオレニル基、 $\eta^5$ -イソプロピルフルオレニル基、 $\eta^5$ -ジイソプロピルフルオレニル基、 $\eta^5$ -*n*-ブチルフルオレニル基、 $\eta^5$ -*sec*-ブチルフルオレニル基、 $\eta^5$ -*tert*-ブチルフルオレニル基、 $\eta^5$ -*i*-*n*-ブチルフルオレニル基、 $\eta^5$ -*sec*-ブチルフルオレニル基、 $\eta^5$ -*tert*-ブチルフルオレニル基、 $\eta^5$ -*n*-ペンチルフルオレニル基、 $\eta^5$ -ネオペンチルフルオレニル基、 $\eta^5$ -*n*-ヘキシルフルオレニル基、 $\eta^5$ -*n*-オクチルフルオレニル基、 $\eta^5$ -*n*-デシルフルオレニル基、 $\eta^5$ -*n*-ドデシルフルオレニル基、 $\eta^5$ -
- 15 フェニルフルオレニル基、 $\eta^5$ -*i*-フェニルフルオレニル基、 $\eta^5$ -メチルフェニルフルオレニル基、 $\eta^5$ -ナフチルフルオレニル基、 $\eta^5$ -トリメチルシリルフルオレニル基、 $\eta^5$ -ビス-トリメチルシリルフルオレニル基、 $\eta^5$ -トリエチルシリルフルオレニル基、 $\eta^5$ -*tert*-ブチルジメチルシリルフルオレニル基などが挙げられ、好ましくは $\eta^5$ -シクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -メチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -*tert*-ブチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -テトラメチルシクロペンタジエニル基、 $\eta^5$ -インデニル基、 $\eta^5$ -フルオレニル基などである。
- 20

置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ におけるハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが例示される。

- 25 置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ における炭素原子数1~20のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-エイコシル基などが

挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、アミル基である。

- これらのアルキル基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された炭素原子数1～20のアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、ブロモエチル基、ジブロモエチル基、トリブロモエチル基、テトラブロモエチル基、ペンタブロモエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロクチル基、パークロロデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パーブロモプロピル基、パーブロモブチル基、パーブロモペンチル基、パーブロモヘキシル基、パーブロモクチル基、パーブロモデシル基、パーブロモペンタデシル基、パーブロモエイコシル基などが挙げられる。

- 置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ における炭素原子数7～20のアラルキル基としては、例えばベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル基、(2,4-ジメチルフェニル)メチル基、(2,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,6-ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル)メチル基、(4,6-ジメチルフェニル)メチル基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチル基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,4,6-トリメチルフェ

- ニル)メチル基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-ドデシルフェニル)メチル基、(n-テトラデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などが挙げら、好ましくはベンジル基である。

これらのアラルキル基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

- 置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ における炭素原子数6~20のアリール基としては、例えばフェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、sec-ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、n-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、n-ヘキシルフェニル基、n-オクチルフェニル基、n-デシルフェニル基、n-ドデシルフェニル基、n-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられ、好ましくはフェニル基である。

これらのアリール基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ における炭素原子数



1 ~ 20 の置換シリル基とは炭化水素基で置換されたシリル基であって、ここで炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数 1 ~ 10  
5 のアルキル基、フェニル基などのアリアル基などが挙げられる。かかる炭素原子数 1 ~ 20 の置換シリル基としては、例えばメチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの炭素原子数 1 ~ 20 の 1 置換シリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの炭素原子数 2 ~ 20 の 2 置換シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリー *n*-プロピルシリル基、トリー *n*-ブチルシリル基、トリー *sec*-  
10 ブチルシリル基、トリー *tert*-ブチルシリル基、トリーイソブチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリー *n*-ペンチルシリル基、トリー *n*-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの炭素原子数 3 ~ 20 の 3 置換シリル基などが挙げられ、好ましくはトリメチル  
15 シリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基である。

これらの置換シリル基はいずれもその炭化水素基がフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

置換基  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  における炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポ  
20 キシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、ネオペントキシ基、*n*-ヘキソキシ基、*n*-オクトキシ基、*n*-ドデソキシ基、*n*-ペンタデソキシ基、*n*-イコソキシ基などが挙げられ、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブトキシ基である。

これらのアルコキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

置換基  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  における炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基としては、例えばベンジルオキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2, 3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4-ジ

メチルフェニル) メトキシ基、(2, 5-ジメチルフェニル) メトキシ基、(2, 6-ジメチルフェニル) メトキシ基、(3, 4-ジメチルフェニル) メトキシ基、(3, 5-ジメチルフェニル) メトキシ基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル) メトキシ基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル) メトキシ基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル) メトキシ基、(2, 4, 5-トリメチルフェニル) メトキシ基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル) メトキシ基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル) メトキシ基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル) メトキシ基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル) メトキシ基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル) メトキシ基、(ペンタメチルフェニル) メトキシ基、(エチルフェニル) メトキシ基、(n-プロピルフェニル) メトキシ基、(イソプロピルフェニル) メトキシ基、(n-ブチルフェニル) メトキシ基、(sec-ブチルフェニル) メトキシ基、(tert-ブチルフェニル) メトキシ基、(n-ヘキシルフェニル) メトキシ基、(n-オクチルフェニル) メトキシ基、(n-デシルフェニル) メトキシ基、(n-テトラデシルフェニル) メトキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基などが挙げられ、好ましくはベンジルオキシ基である。

これらのアラルキルオキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

置換基  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  における炭素原子数 6~20 のアリアルオキシ基としては、例えばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2, 3-ジメチルフェノキシ基、2, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、3, 4-ジメチルフェノキシ基、3, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 3, 4-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、n-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、n-ブチルフェノ

キシ基、*sec*-ブチルフェノキシ基、*tert*-ブチルフェノキシ基、*n*-ヘキシルフェノキシ基、*n*-オクチルフェノキシ基、*n*-デシルフェノキシ基、*n*-テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などの炭素数 6~20 のアリールオキシ基などが挙げられる。

- 5 これらのアリールオキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

置換基  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  における炭素原子数 2~20 の 2 置換アミノ基とは 2 つの炭化水素基で置換されたアミノ基であって、ここで炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソ

- 10 プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数 1~10 のアルキル基、フェニル基などのアリール基などが挙げられる。かかる炭素原子数 2~20 の 2 置換アミノ基としては、例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基、ジ-*sec*-ブチルアミノ基、ジ-*tert*-ブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、*tert*-ブチルイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ヘキシルアミノ基、ジ-*n*-オクチルアミノ基、ジ-*n*-デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビストリメチルシリルアミノ基、ビス-*tert*-ブチルジメチルシリルアミノ基などが挙げられ、好ましくはジメチルアミノ基、ジエチルアミ
- 15 20 ノ基である。

置換基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  は任意に結合して環を形成していてもよい。

$X^1$ 、 $X^2$  は好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基であり、さらに好ましくはハロゲン原子である。

- 25  $R^1$  として好ましくは、炭素原子数 1~20 のアルキル基、アラルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アラルキル基、ハロゲン化アリール基もしくは置換シリル基である。

かかる化合物 (1) としては、例えばメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチルー 2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (シクロペ

ンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロ  
 ライド、メチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル  
 -2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (シクロペンタジエニ  
 ル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (シ  
 5 クロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2  
 -フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (シクロペンタジエニル)  
 (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ  
 ド、メチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ  
 -2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (シクロペンタジエニ  
 10 ル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロ  
 ライド、

メチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3，5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、メチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、

メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル

- ル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン  
 (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ)  
 チタニウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル)  
 (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニ  
 5 ウムジクロライド、メチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-  
 トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メ  
 チレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-  
 -メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (tert-  
 ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フ  
 10 エノキシ) チタニウムジクロライド、

- メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェ  
 ノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニ  
 ル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチ  
 15 レン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチ  
 ル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロ  
 ペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、  
 メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチ  
 ルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン  
 20 (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-  
 2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペン  
 タジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニ  
 ウムジクロライド、メチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-  
 tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、  
 25 メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-  
 フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペン  
 タジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ  
 ド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチ  
 ル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメ

- チルシリルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、
- 5   メチレン (フルオレニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン
- 10   (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、メチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5
- 15   クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、
- 20

- イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリ
- 25   デン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタ

ジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム  
ジクロライド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブ  
チル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリ  
デン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェ  
5 ノキシ) チタニウムジクロライド、

イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フ  
ェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジ  
エニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、  
10 イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5  
-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチ  
ルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロ  
ライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブ  
チルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、  
15 イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5  
-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチ  
ルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノ  
キシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニ  
ル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロ  
20 ライド、

イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチ  
ル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-  
ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタ  
ニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニ  
25 ル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロ  
ライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-フ  
ェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン  
(tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシ  
リル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデ

ン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メ  
 チル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-  
 ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-  
 フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシ  
 5 クロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)  
 チタニウムジクロライド、

イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-  
 2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシ  
 10 クロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジ  
 クロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-  
 tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イ  
 ソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フ  
 ェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペ  
 15 ンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェ  
 ノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペ  
 ンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウ  
 ムジクロライド、イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3  
 -tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、  
 20 イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチ  
 ル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチ  
 ル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチル  
 シリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタ  
 25 ニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニ  
 ル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロ  
 ライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-フ  
 ェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメ  
 チルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5



- ーメチルー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3ートリメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3ーtertーブチルー5ーメトキシー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3ーtertーブチルー5ークロロー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、
- 5 イソプロピリデン (フルオレニル) (3, 5ージメチルー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3ーtertーブチルー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3ーtertーブチルー5ーメチルー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3ーフェニルー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3ーtertーブチルジメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3ートリメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3ーtertーブチルー5ーメトキシー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (フルオレニル) (3ーtertーブチルー5ークロロー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、
- 10 20 ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 5ージメチルー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3ーtertーブチルー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3ーtertーブチルー5ーメチルー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3ーフェニルー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3ーtertーブチルジメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3ートリメチルシリルー5ーメチルー2ーフェノキシ)

- シ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル)  
 (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ  
 イド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-  
 5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、
- 5 ジフェニルメチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-  
 フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (メチルシクロペン  
 タジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ  
 イド、ジフェニルメチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチ  
 ル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレ  
 ン (メチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウ  
 ムジクロライド、ジフェニルメチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-t  
 ert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジク  
 ロライド、ジフェニルメチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチ  
 ルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニル  
 15 メチレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキ  
 シ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (メチルシ  
 クロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)  
 チタニウムジクロライド、
- ジフェニルメチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメ  
 20 チル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (tert  
 -ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ)  
 チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (tert-ブチルシクロペンタ  
 ジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム  
 ジクロライド、ジフェニルメチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル)  
 25 (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレ  
 ン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチル  
 シリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメ  
 チレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5  
 -メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン

- (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン
- (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、
- 5 ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル)
- (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)
- 10 シ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル)
- (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、
- 15 ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウム
- 20 ジクロライド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル)
- (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5
- 25

- ーメチルー2ーフェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルー5-メトキシー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルー5-クロロー2-フェ
- 5 ノキシ) チタニウムジクロライド、
- ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3, 5-ジメチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フル
- 10 オレニル) (3-tert-ブチルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-フェニルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-トリメチルシリルー5-メチルー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フ
- 15 ルオレニル) (3-tert-ブチルー5-メトキシー2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチルー5-クロロー2-フェノキシ) チタニウムジクロライドなどや、これらの化合物のチタニウムをジルコニウム、ハフニウムに変更した化合物、クロライドをブロミド、アイオダイド、ジメチルアミド、ジエチルアミド、n-ブトキシド、
- 20 イソプロポキシドに変更した化合物、(シクロペンタジエニル) を (ジメチルシクロペンタジエニル)、(トリメチルシクロペンタジエニル)、(n-ブチルシクロペンタジエニル)、(tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル)、(インデニル) に変更した化合物、3, 5-ジメチルー2-フェノキシを
- 25 2-フェノキシ、3-メチルー2-フェノキシ、3, 5-ジ-tert-ブチルー2-フェノキシ、3-フェニルー5-メチルー2-フェノキシ、3-tert-ブチルジメチルシリルー2-フェノキシ、3-トリメチルシリルー2-フェノキシに変更した化合物、メチレンをジエチルメチレンに変更した化合物などといった一般式 (1) におけるBが炭素原子である遷移金属錯体ならびに
- ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロ

- ライド、ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（3-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（シクロペンタジエニル）（3, 5-ジアミル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（3-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニ

- ウムジクロライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（メチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジアミル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、
- ジメチルシリル（n-ブチルシクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（n-ブチルシクロペンタジエニル）（3-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（n-ブチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（n-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（n-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（n-ブチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（n-ブチルシクロペンタジエニル）（5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（n-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（n-ブチルシクロペンタジエニル）（5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（n-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（n-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（n-ブチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジアミル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、
- ジメチルシリル（tert-ブチルシクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（tert-ブチルシクロペンタジエニル）

- ニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、
- 20 ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル)
- 25 (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル)

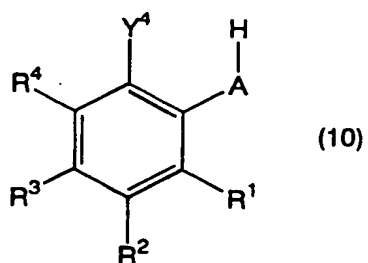
- ル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル



- (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、
- ジメチルシリル (インデニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロ
- 5 ライド、ジメチルシリル (インデニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェ
- 10 ノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチル
- 15 シリル (インデニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、
- 20 ジメチルシリル (フルオレニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル
- 25 (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-

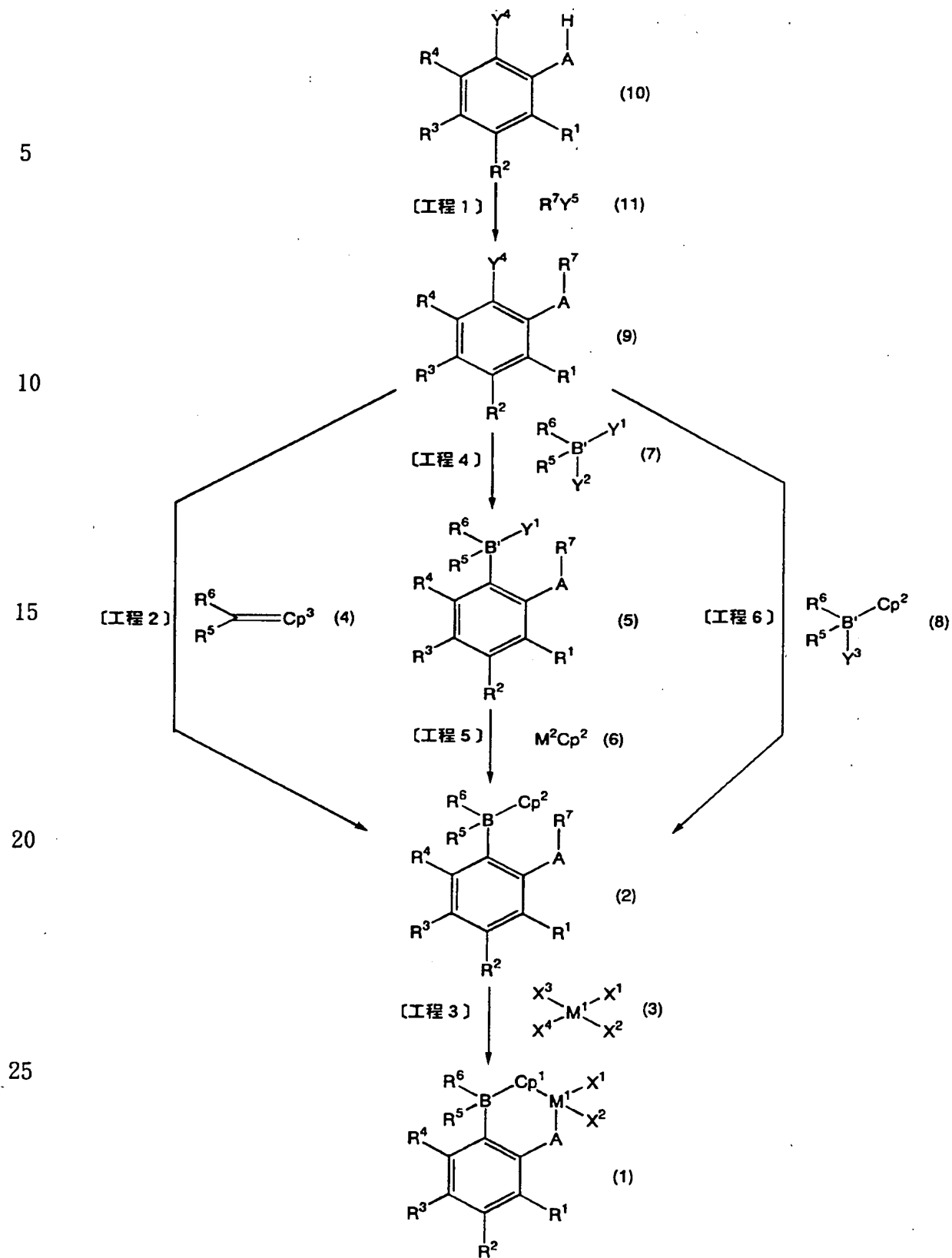
- 5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フル  
 オレニル)(5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)チタニウム  
 ジクロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3-tert-ブチル-5-  
 5 メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(フルオ  
 レニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジ  
 クロライド、ジメチルシリル(フルオレニル)(3, 5-ジアミル-2-フェ  
 ノキシ)チタニウムジクロライド、ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタ  
 ジエニル)(1-ナフトキシ-2-イル)チタンジクロライドなどや、これらの  
 化合物の(シクロペンタジエニル)を(ジメチルシクロペンタジエニル)、(ト  
 10 リメチルシクロペンタジエニル)、(エチルシクロペンタジエニル)、(n-ブ  
 ロピルシクロペンタジエニル)、(イソプロピルシクロペンタジエニル)、  
 (sec-ブチルシクロペンタジエニル)、(イソブチルシクロペンタジエニ  
 ル)、(tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル)、(フェニル  
 シクロペンタジエニル)、(メチルインデニル)、(フェニルインデニル)に変  
 15 更した化合物、2-フェノキシを3-フェニル2-フェノキシ、3-トリメチル  
 シリル-2-フェノキシ、3-tert-ブチルジメチルシリル-2-フェノキ  
 シに変更した化合物、ジメチルシリルをジェチルシリル、ジフェニルシリル、ジ  
 メトキシシリルに変更した化合物、チタニウムをジルコニウム、ハフニウムに変  
 更した化合物、クロリドをブロミド、アイオダイド、ジメチルアミド、ジェチル  
 20 アミド、n-ブトキシド、イソプロポキシドに変更した化合物といった一般式  
 (1)におけるBが炭素原子以外の元素の周期律表の第14族の原子である遷移  
 金属錯体が挙げられる。

化合物〔1〕は、一般式(10)



(式中、Y<sup>4</sup> はハロゲン原子を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示されるハロゲン化アリール化合物（以下、化合物〔10〕と称する。）を出  
10 発原料とする下記の3工程もしくは4工程からなる方法によって製造することができる。



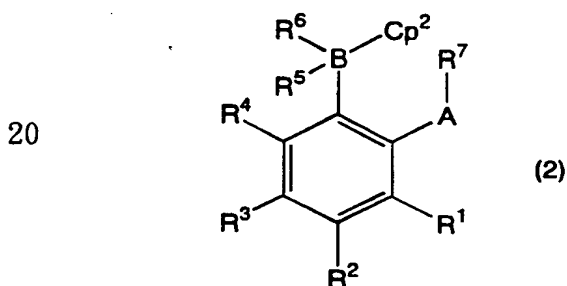
化合物〔10〕において置換基 $Y^4$ として示されるハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

かかる化合物〔10〕としては、例えば2-ブロモフェノール、2-ブロモ-6-メチルフェノール、2-ブロモ-4,6-ジメチルフェノール、2-ブロモ-6-tert-ブチルフェノール、2-ブロモ-6-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-ブロモ-4,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2-ブロモ-6-トリメチルシリルフェノール、2-ブロモ-4-メチル-6-トリメチルシリルフェノール、2-ブロモ-6-tert-ブチルジメチルシリルフェノール、2-ブロモ-6-tert-ブチルジメチルシリル-4-メチルフェノール、2-ブロモ-6-フェニルフェノール、2-ブロモ-4-メチル-6-フェニルフェノール、4,6-ジアミル-2-ブロモフェノール、2-ブロモ-6-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2-ブロモ-6-tert-ブチル-4-クロロフェノールおよび上記各化合物のブロモをクロロ、アイオドに変更した化合物などが挙げられる。

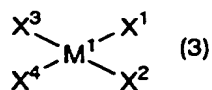
15 以下、各工程について詳細に説明する。

〔工程3〕

一般式(2)



(式中、 $Cp^2$  はシクロペンタジエン骨格を有する基を示し、 $R^7$  はハロゲン原子  
25 子で置換されていてもよい炭化水素基または3置換シリル基を示す。 $A$ 、 $B$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)  
で示される置換シクロペンタジエニル化合物(以下、化合物〔2〕と称する。)  
および塩基を反応させたのち、一般式(3)



- (式中、 $\text{X}^3$ 、 $\text{X}^4$  はそれぞれ独立にそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～20 のアルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、または炭素原子数 2～20 の 2 置換アミノ基を示す。 $\text{M}^1$ 、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示される遷移金属化合物（以下、化合物〔3〕と称する。）を反応させて化合物〔1〕を製造する工程。

- 10 化合物〔2〕において置換基  $\text{Cp}^2$  で示されるシクロペンタジエン骨格を有する基としては、例えばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、*n*-プロピルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、*n*-ブチルシクロペンタジエニル基、*sec*-ブチルシクロペンタジエニル基、*tert*-ブチルシクロペンタジエニル基、*n*-ペンチルシクロペンタジエニル基、ネオペンチルシクロペンタジエニル基、*n*-ヘキシルシクロペンタジエニル基、*n*-オクチルシクロペンタジエニル基、フェニルシクロペンタジエニル基、ナフチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、トリエチルシリルシクロペンタジエニル基、*tert*-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル基、インデニル基、メチルインデニル基、ジメチルインデニル基、エチルインデニル基、*n*-プロピルインデニル基、イソプロピルインデニル基、*n*-ブチルインデニル基、*sec*-ブチルインデニル基、*tert*-ブチルインデニル基、*n*-ペンチルインデニル基、ネオペンチルインデニル基、*n*-ヘキシルインデニル基、*n*-オクチルインデニル基、*n*-デシルインデニル基、フェニルインデニル基、メチルフェニルインデニル基、ナフチルインデニル基、トリメチルシリルインデニル基、トリエチルシリルインデニル基、*tert*-ブチルジメチルシリルインデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、メチルフルオレニル基、ジメチルフルオレニル基、エチルフルオレニル基、ジエチルフルオ

レニル基、*n*-プロピルフルオレニル基、ジ-*n*-プロピルフルオレニル基、イソプロピルフルオレニル基、ジイソプロピルフルオレニル基、*n*-ブチルフルオレニル基、*sec*-ブチルフルオレニル基、*tert*-ブチルフルオレニル基、ジ-*n*-ブチルフルオレニル基、ジ-*sec*-ブチルフルオレニル基、ジ-*tert*-ブチルフルオレニル基、*n*-ペンチルフルオレニル基、ネオペンチルフルオレニル基、*n*-ヘキシルフルオレニル基、*n*-オクチルフルオレニル基、*n*-デシルフルオレニル基、*n*-ドデシルフルオレニル基、フェニルフルオレニル基、ジ-フェニルフルオレニル基、メチルフェニルフルオレニル基、ナフチルフルオレニル基、トリメチルシリルフルオレニル基、ビス-トリメチルシリルフルオレニル基、トリエチルシリルフルオレニル基、*tert*-ブチルジメチルシリルフルオレニル基などが挙げられ、好ましくはシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、*tert*-ブチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、フルオレニル基、インデニル基などである。

置換基 $R^1$ として示される炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、デシル基などの炭素原子数1~10のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、ホモアリル基、ヘキセニル基、デセニル基などの炭素原子数2~10のアルケニル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基などのアルコキシアルキル基、ベンジル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチル基などの炭素原子数7~12のアラルキル基などが例示される。これらの炭化水素基はいずれもハロゲン原子で置換されていてもよく、ハロゲン原子で置換された炭化水素基としては、例えば2-クロロ-2-プロペニル基などが挙げられる。

3置換シリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*n*-プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ-*n*-ブチルシリル基、トリ-*sec*-ブチルシリル基、トリ-*tert*-ブチルシリル基、トリ-イソブチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリ-*n*-ペンチルシリル基、トリ-*n*-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などが例示される。かかる置換基 $R^1$ の中でも、収率よく化合物〔1〕を製造し得る点でアルケニル基、特にアリル基が好ましい。

- かかる化合物〔2〕としては、例えば2-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-1-メトキシベンゼン、2-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-1-メトキシ-4, 6-ジメチルベンゼン、2-tert-ブチル-6-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-1-メトキシ-4-メチルベンゼン、6-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-1-メトキシ-2-フェニルベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-2-メトキシ-5-メチルベンゼン、3-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-2-メトキシ-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、2-tert-ブチル-6-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-1, 4-ジメトキシベンゼン、3-tert-ブチル-1-クロロ-5-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-4-メトキシベンゼン、2-tert-ブチル-6-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-1-メトキシベンゼン、2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシベンゼン、2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシ-4, 6-ジメチルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシ-4-メチルベンゼン、6-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシ-2-フェニルベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-2-メトキシ-5-メチルベンゼン、3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-2-メトキシ-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1, 4-ジメトキシベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-4-メトキシベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシベンゼン、1-メトキシ-2-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-



- 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-メトキシ-4, 6-ジメチル-2-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1-メトキシ-4-メチル-2-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-メトキシ-6-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-2-フェニルベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチル-3-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、2-メトキシ-5-メチル-3-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-トリメチルシリルベンゼン、6-tert-ブチル-1, 4-ジメトキシ-2-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-4-メトキシ-3-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1-メトキシ-2-[1-(4-メチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシベンゼン、2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシ-4, 6-ジメチルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシ-4-メチルベンゼン、6-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-メトキシ-2-フェニルベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-2-メトキシ-5-メチルベンゼン、3-[1-(4-tert-ブチルシクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-2-メトキシ-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(4-tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1, 4-ジメトキシベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(4-

tert-ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル]  
 - 4-メトキシベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(4-tert-  
 ブチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] - 1-メト  
 キシベンゼン、

- 5 1-メトキシ-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1,  
 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-メトキシ-4, 6-ジメ  
 チル-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジ  
 エニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1-メトキ  
 シ-4-メチル-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-  
 10 1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-メトキシ-2-フェ  
 ニル-6-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジ  
 エニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリ  
 ル-2-メトキシ-5-メチル-3-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-  
 シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、2-メト  
 15 キシ-5-メチル-3-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ  
 -1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] - 1-トリメチルシリルベンゼン、  
 6-tert-ブチル-1, 4-ジメトキシ-2-[1-(2, 3, 4, 5-テ  
 トラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼ  
 ン、5-tert-ブチル-1-クロロ-4-メトキシ-3-[1-(2, 3,  
 20 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチ  
 ル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1-メトキシ-2-[1-(2, 3, 4,  
 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル]  
 ベンゼン、

- 1-メトキシ-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジ  
 25 エニル) - 1-メチル-エチル] ベンゼン、1-メトキシ-4, 6-ジメチル-  
 2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-  
 メチル-エチル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1-メトキシ-4-メチル  
 -2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-  
 メチル-エチル] ベンゼン、1-メトキシ-2-フェニル-6-[1-(3-

- トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エチル]  
 ベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチル-  
 3-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-  
 メチル-エチル] ベンゼン、2-メトキシ-5-メチル-1-トリメチルシリル  
 5 - 3-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-  
 メチル-エチル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1, 4-ジメトキシ-2  
 - [1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メ  
 チル-エチル] ベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-4-メトキシ-  
 3-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-  
 10 メチル-エチル] ベンゼン、6-tert-ブチル-1-メトキシ-2-[1-  
 (3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-メチル-エ  
 チル] ベンゼン、  
 2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-エチル-プロピル] - 1-  
 メトキシベンゼン、2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-エ  
 15 チル-プロピル] - 1-メトキシ-4, 6-ジメチルベンゼン、6-tert-  
 ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-エチル-プロピ  
 ル] - 1-メトキシ-4-メチルベンゼン、6-[1-(シクロペンタ-1, 4-  
 ジエニル) - 1-エチル-プロピル] - 1-メトキシ-2-フェニルベンゼン、  
 1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジ  
 20 エニル) - 1-エチル-プロピル] - 2-メトキシ-5-メチルベンゼン、3-  
 [1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-エチル-プロピル] - 2-メ  
 トキシ-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、6-tert-ブチル-  
 2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-エチル-プロピル] - 1,  
 4-ジメトキシベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(シ  
 25 クロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1-エチル-プロピル] - 4-メトキシベン  
 ゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)  
 - 1-エチル-プロピル] - 1-メトキシベンゼン、  
 2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1, 1-ジフェニルメチル]  
 - 1-メトキシベンゼン、2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル) - 1,

- 1-ジフェニルメチル] - 1-メトキシ-4、6-ジメチルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル] - 1-メトキシ-4-メチルベンゼン、2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル] - 1-メトキシ-6-フェニルベンゼン、1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル] - 2-メトキシ-5-メチルベンゼン、3-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル] - 2-メトキシ-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、6-tert-ブチル-2-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル] - 1, 4-ジメトキシベンゼン、5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル] - 4-メトキシベンゼン、6-tert-ブチル-2-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1, 1-ジフェニルメチル] - 1-メトキシベンゼン、
- 15 1-アリロキシ-2-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]ベンゼン、1-アリロキシ-2-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-4, 6-ジメチルベンゼン、1-アリロキシ-2-tert-ブチル-6-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-4-メチルベンゼン、1-アリロキシ-6-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-2-フェニルベンゼン、
- 20 2-アリロキシ-1-tert-ブチルジメチルシリル-3-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-5-メチルベンゼン、2-アリロキシ-3-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-5-メチル-1-トリメチルシリルベンゼン、1-アリロキシ-2-tert-ブチル-6-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]-4-メトキシベンゼン、4-アリロキシ-3-tert-ブチル-1-クロロ-5-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]ベンゼン、1-アリロキシ-2-tert-ブチル-6-[(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)メチル]ベンゼン、
- 25 1-アリロキシ-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]ベンゼン、1-アリロキシ-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジ

- エニル) - 1 - メチル - エチル] - 4, 6 - ジメチルベンゼン、1 - アリロキシ  
 - 6 - tert - ブチル - 2 - [1 - (シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1  
 - メチル - エチル] - 4 - メチルベンゼン、1 - アリロキシ - 6 - [1 - (シク  
 ロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] - 2 - フェニルベンゼン、  
 5 2 - アリロキシ - 1 - tert - ブチルジメチルシリル - 3 - [1 - (シクロペ  
 ンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] - 5 - メチルベンゼン、2 -  
 アリロキシ - 3 - [1 - (シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エ  
 チル] - 5 - メチル - 1 - トリメチルシリルベンゼン、1 - アリロキシ - 6 -  
 tert - ブチル - 2 - [1 - (シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチ  
 10 ル - エチル] - 4 - メトキシベンゼン、4 - アリロキシ - 5 - tert - ブチル  
 - 1 - クロロ - 3 - [1 - (シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル -  
 エチル] ベンゼン、1 - アリロキシ - 6 - tert - ブチル - 2 - [1 - (シク  
 ロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] ベンゼン、  
 1 - アリロキシ - 2 - [1 - (4 - メチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル)  
 15 - 1 - メチル - エチル] ベンゼン、1 - アリロキシ - 4, 6 - ジメチル - 2 -  
 [1 - (4 - メチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチ  
 ル] ベンゼン、1 - アリロキシ - 6 - tert - ブチル - 4 - メチル - 2 - [1  
 - (4 - メチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] ベ  
 ンゼン、1 - アリロキシ - 6 - [1 - (4 - メチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジ  
 20 エニル) - 1 - メチル - エチル] - 2 - フェニルベンゼン、2 - アリロキシ - 1  
 - tert - ブチルジメチルシリル - 5 - メチル - 3 - [1 - (4 - メチル - シ  
 クロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] ベンゼン、2 - アリロ  
 キシ - 5 - メチル - 3 - [1 - (4 - メチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジエニ  
 ル) - 1 - メチル - エチル] - 1 - トリメチルシリルベンゼン、1 - アリロキシ  
 25 - 6 - tert - ブチル - 4 - メトキシ - 2 - [1 - (4 - メチル - シクロペン  
 タ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] ベンゼン、4 - アリロキシ - 5  
 - tert - ブチル - 1 - クロロ - 3 - [1 - (4 - メチル - シクロペンタ - 1,  
 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] ベンゼン、1 - アリロキシ - 6 -  
 tert - ブチル - 2 - [1 - (4 - メチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジエニ

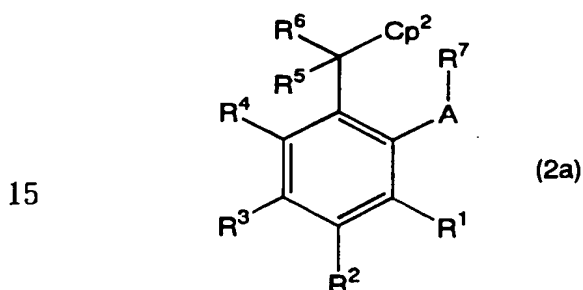
- ル) - 1 - メチル - エチル] ベンゼン、
- 1 - アリロキシ - 2 - [1 - (4 - tert - ブチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] ベンゼン、1 - アリロキシ - 2 - [1 - (4 - tert - ブチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] - 4, 6 - ジメチルベンゼン、1 - アリロキシ - 6 - tert - ブチル - 2 - [1 - (4 - tert - ブチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] - 4 - メチルベンゼン、1 - アリロキシ - 6 - [1 - (4 - tert - ブチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] - 2 - フェニルベンゼン、2 - アリロキシ - 1 - tert - ブチルジメチルシリル - 3 - [1 - (4 - tert - ブチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] - 5 - メチルベンゼン、2 - アリロキシ - 3 - [1 - (4 - tert - ブチルシクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] - 5 - メチル - 1 - トリメチルシリルベンゼン、1 - アリロキシ - 6 - tert - ブチル - 2 - [1 - (4 - tert - ブチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] - 4 - メトキシベンゼン、4 - アリロキシ - 5 - tert - ブチル - 1 - クロロ - 3 - [1 - (4 - tert - ブチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] ベンゼン、1 - アリロキシ - 6 - tert - ブチル - 2 - [1 - (4 - tert - ブチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] ベンゼン、
- 1 - アリロキシ - 2 - [1 - (2, 3, 4, 5 - テトラメチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] ベンゼン、1 - アリロキシ - 4, 6 - ジメチル - 2 - [1 - (2, 3, 4, 5 - テトラメチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] ベンゼン、1 - アリロキシ - 6 - tert - ブチル - 4 - メチル - 2 - [1 - (2, 3, 4, 5 - テトラメチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] ベンゼン、1 - アリロキシ - 2 - フェニル - 6 - [1 - (2, 3, 4, 5 - テトラメチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル] ベンゼン、2 - アリロキシ - 1 - tert - ブチルジメチルシリル - 5 - メチル - 3 - [1 - (2, 3, 4, 5 - テトラメチル - シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - メチル - エチル]

- ベンゼン、2-アリロキシ-5-メチル-3-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル]-1-トリメチルシリルベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-4-メトキシ-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、4-アリロキシ-5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、
- 10 1-アリロキシ-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-4, 6-ジメチル-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-4-メチル-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-2-フェニル-6-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、2-アリロキシ-1-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-3-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、2-アリロキシ-5-メチル-1-トリメチルシリル-3-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-4-メトキシ-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、4-アリロキシ-5-tert-ブチル-1-クロロ-3-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、1-アリロキシ-6-tert-ブチル-2-[1-(3-トリメチルシリル-シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-メチル-エチル] ベンゼン、
- 25 1-アリロキシ-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-ジエニル)-1-エチル-プロピル] ベンゼン、1-アリロキシ-2-[1-(シクロペンタ-1, 4-

- ジエニル) - 1 - エチル - プロピル] - 4, 6 - ジメチルベンゼン、1 - アリロキシ - 6 - tert - ブチル - 2 - [1 - (シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - エチル - プロピル] - 4 - メチルベンゼン、1 - アリロキシ - 6 - [1 - (シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - エチル - プロピル] - 2 - フェニルベンゼン、2 - アリロキシ - 1 - tert - ブチルジメチルシリル - 3 - [1 - (シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - エチル - プロピル] - 5 - メチルベンゼン、2 - アリロキシ - 3 - [1 - (シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - エチル - プロピル] - 5 - メチル - 1 - トリメチルシリルベンゼン、1 - アリロキシ - 6 - tert - ブチル - 2 - [1 - (シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - エチル - プロピル] - 4 - メトキシベンゼン、4 - アリロキシ - 5 - tert - ブチル - 1 - クロロ - 3 - [1 - (シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - エチル - プロピル] - ベンゼン、1 - アリロキシ - 6 - tert - ブチル - 2 - [1 - (シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1 - エチル - プロピル] ベンゼン、
- 15 1 - アリロキシ - 2 - [1 - (シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1, 1 - ジフェニルメチル] ベンゼン、1 - アリロキシ - 2 - [1 - (シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1, 1 - ジフェニルメチル] - 4, 6 - ジメチルベンゼン、1 - アリロキシ - 6 - tert - ブチル - 2 - [1 - (シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1, 1 - ジフェニルメチル] - 4 - メチルベンゼン、1 - アリロキシ - 2 - [1 - (シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1, 1 - ジフェニルメチル] - 6 - フェニルベンゼン、2 - アリロキシ - 1 - tert - ブチルジメチルシリル - 3 - [1 - (シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1, 1 - ジフェニルメチル] - 5 - メチルベンゼン、2 - アリロキシ - 3 - [(シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1, 1 - ジフェニルメチル] - 5 - メチル - 1 - トリメチルシリルベンゼン、1 - アリロキシ - 6 - tert - ブチル - 2 - [(シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1, 1 - ジフェニルメチル] - 4 - メトキシベンゼン、4 - アリロキシ - 5 - tert - ブチル - 1 - クロロ - 3 - [(シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1, 1 - ジフェニルメチル] ベンゼン、1 - アリロキシ - 6 - tert - ブチル - 2 - [(シクロペンタ - 1, 4 - ジエニル) - 1, 1 -



ジフェニルメチル] ベンゼンなどや、これらの化合物のメトキシもしくはアリロキシを、エトキシ、ベンジルオキシ、トリメチルシリルオキシ、*tert*-ブチルジメチルシリルオキシ、メトキシメトキシに変更した化合物、シクロペンター  
 1, 4-ジエニルをジメチルシクロペンター1, 4-ジエニル、トリメチルシク  
 5 ロペンター1, 4-ジエニル、*n*-ブチルシクロペンター1, 4-ジエニル、  
*tert*-ブチルジメチルシリルシクロペンター1, 4-ジエニル、インデニル、  
 フルオレニルに変更した化合物、1-メトキシベンゼンを1-メトキシ-6-メ  
 チルベンゼン、1-メトキシ-4, 6-ジ-*tert*-ブチルベンゼン、1-メ  
 トキシ-4-メチル-6-フェニルベンゼン、1-*tert*-ブチルジメチルシ  
 10 リル-2-メトキシベンゼン、2-メトキシ-1-トリメチルシリルベンゼンに  
 変更した化合物などといった一般式 (2a)



(式中、 $Cp^2$ 、A、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示される置換シクロペンタジエニル化合物 (以下、化合物 [2a] と称する。)  
 20 ならびに

(シクロペンター1, 3-ジエニル) (2-メトキシフェニル) ジメチルシラン、  
 (シクロペンター1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-3-メチルフェニル) ジ  
 メチルシラン、(シクロペンター1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-3, 5-  
 ジメチルフェニル) ジメチルシラン、(3-*tert*-ブチル-2-メトキシフ  
 25 エニル) (シクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-*tert*-  
*tert*-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (シクロペンター1, 3-ジエ  
 ニル) ジメチルシラン、(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-2-メトキシフェニル)  
 (シクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(シクロペンター1,  
 3-ジエニル) (2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) ジメチル

- シラン、(シクロペンター-1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル) (シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) (シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メトキシフェニル) (シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
- 5
- 10 (2-メトキシフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
- (2-メトキシ-3-メチルフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メトキシフェニル) (メチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
- 15
- 20
- 25

(2-メトキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-3-メチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、  
 5 (2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル)  
 10 ル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、  
 15 (5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メトキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

(tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) (2-メトキシフェニル)  
 25 ル) ジメチルシラン、(tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-3-メチルフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) (3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチル

- ルシクロペンター-1, 3-ジエニル) (3-tert-ブチル-2-メトキシ-  
5-メチルフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチルシクロペンター-1,  
3-ジエニル) (3, 5-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) ジメ  
チルシラン、(tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) (2-メト  
キシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチ  
5 ルシクロペンター-1, 3-ジエニル) (2-メトキシ-5-メチル-3-トリメ  
チルシリルフェニル) ジメチルシラン、(tert-ブチルシクロペンター-1,  
3-ジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メ  
チルフェニル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル)  
10 (tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、  
(tert-ブチルシクロペンター-1, 3-ジエニル) (3-tert-ブチル  
-2, 5-ジメトキシフェニル) ジメチルシラン、(5-tert-ブチル-3  
-クロロ-6-メトキシフェニル) (tert-ブチルシクロペンター-1, 3-  
ジエニル) ジメチルシラン、  
15 (2-メトキシフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニ  
ル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-3-メチルフェニル) (トリメチルシリ  
ルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-3, 5  
-ジメチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジ  
20 メチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (トリメチル  
シリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブ  
チル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター  
-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、  
(3, 5-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (トリメチルシリル  
25 シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-5-メチ  
ル-3-フェニルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニ  
ル) ジメチルシラン、(2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェ  
ニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、  
(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)

(トリメチルシリルシクロペンター 1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター 1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター 1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、  
 5 (5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メトキシフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター 1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

(インデン-1-イル) (2-メトキシフェニル) ジメチルシラン、(インデン-2-イル) (2-メトキシフェニル) ジメチルシラン、(インデン-1-イル) (2-メトキシ-3-メチルフェニル) ジメチルシラン、(インデン-2-イル) (2-メトキシ-3-メチルフェニル) ジメチルシラン、(インデン-1-イル) (2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジメチルシラン、(インデン-2-イル) (2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジメチルシラン、  
 10 (3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、  
 15 (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(インデン-1-イル) (2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) ジメチルシラン、(インデン-2-イル) (2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) ジメチルシラン、  
 20 (インデン-1-イル) (2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) ジメチルシラン、(インデン-2-イル) (2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、  
 25 (3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-

- 2-メトキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) (イン
- 5 デン-2-イル) ジメチルシラン、(5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メトキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(5-tert-ブチル-3-クロロ-6-メトキシフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、
- 10 (9H-フルオレン-9-イル) (2-メトキシフェニル) ジメチルシラン、(9H-フルオレン-9-イル) (2-メトキシ-3-メチルフェニル) ジメチルシラン、(9H-フルオレン-9-イル) (2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2
- 15 -メトキシ-5-メチルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(9H-フルオレン-9-イル) (2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) ジメチルシラン、(9H-フルオレン-9-イル) (2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニ
- 20 ル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(5-tert-ブチル-3-クロロ-
- 25 6-メトキシフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、
- (2-アリロキシフェニル) (シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (シクロ

- ペンター 1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-  
ブチルフェニル) (シクロペンター 1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-  
アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (シクロペンター  
1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-  
5 ブチルフェニル) (シクロペンター 1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-  
アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (シクロペンター 1, 3-  
ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシ  
リルフェニル) (シクロペンター 1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-ア  
リロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (シク  
10 ロペンター 1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ  
アミルフェニル) (シクロペンター 1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-  
アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (シクロペンター  
1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(6-アリロキシ-5-tert-ブチル  
-3-クロロフェニル) (シクロペンター 1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、  
15  
(2-アリロキシフェニル) (メチルシクロペンタ 1, 3-ジエニル) ジメチル  
シラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (メチルシクロペンタ 1, 3-  
ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)  
(メチルシクロペンタ 1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-  
20 3-tert-ブチルフェニル) (メチルシクロペンタ 1, 3-ジエニル) ジメ  
チルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)  
(メチルシクロペンタ 1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-  
3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (メチルシクロペンタ 1, 3-ジエニ  
ル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル)  
25 (メチルシクロペンタ 1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-  
5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (メチルシクロペンタ 1, 3-ジ  
エニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシ  
リル-5-メチルフェニル) (メチルシクロペンタ 1, 3-ジエニル) ジメチル  
シラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) (メチルシクロペンタ

1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(6-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (メチルシクロペンタ1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

5

(2-アリロキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-tert-ブチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(6-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、

(2-アリロキシフェニル) (tert-ブチルシクロペンタ-1, 3-ジエニル)



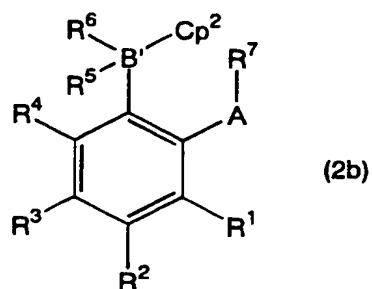
- ル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル)
- 5 (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェ
- 10 ニル) (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3,
- 15 5-ジアミルフェニル) (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(6-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (tert-ブチルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、
- 20 (2-アリロキシフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター1, 3-ジエニル)
- 25 ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター1, 3-ジエニル)

- ル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル)  
 (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-  
 アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (トリメチルシリル  
 シクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-  
 5 tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (トリメチルシリルシ  
 クロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-  
 ジアミルフェニル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメ  
 チルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニ  
 ル) (トリメチルシリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、  
 10 (6-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (トリメチル  
 シリルシクロペンター-1, 3-ジエニル) ジメチルシラン、  
  
 (2-アリロキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(2-ア  
 リロキシフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ  
 15 -3-メチルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(2-アリロ  
 キシ-3-メチルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(2-ア  
 リロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、  
 (2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチ  
 ルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (インデン-1  
 20 -イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル)  
 (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブ  
 チル-5-メチルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(2-ア  
 リロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (インデン-2-イ  
 ル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニ  
 25 ル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-  
 tert-ブチルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(2-ア  
 リロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチ  
 ルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (インデン  
 -2-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチル

- シリルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、
- 10 (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、(6-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (インデン-1-イル) ジメチルシラン、(6-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (インデン-2-イル) ジメチルシラン、
- 15 (2-アリロキシフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-メチルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-5-メチル-3-フェニルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、
- 20 (2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-

- メトキシフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(6-アリロキシ-5-tert-ブチル-3-クロロフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン、(1-アリロキシナフタレン-2-イル) ジメチル(1, 2, 3, 4テトラメチルシクロペンタジエニル) シランなどや、これらの
- 5 化合物のメトキシまたはアリロキシをベンジルオキシ、エトキシ、トリメチルシリルオキシ、tert-ブチルジメチルシリルオキシ、メトキシメトキシに変更した化合物、ジメチルシランをジエチルシラン、ジフェニルシラン、ジメトキシシランに変更した化合物、シクロペンタジエニルをジメチルシクロペンタジエニル、トリメチルシクロペンタジエニル、n-プロピルシクロペンタジエニル、イ
- 10 ソプロピルシクロペンタジエニル、n-ブチルシクロペンタジエニル、イソブチルシクロペンタジエニル、sec-ブチルシクロペンタジエニル、tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル、フェニルシクロペンタジエニル、メチルインデニルに変更した化合物、2-メトキシフェニルを3-フェニル-2-メトキシフェニル、3-トリメチルシリル-2-メトキシフェニル、3-
- 15 tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシフェニルに変更した化合物などといった一般式(2b)

20



- (式中、B' は炭素原子以外の元素の周期律表の第14族の元素を示し、A、Cp<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)
- 25 で示される置換シクロペンタジエニル化合物(以下、化合物〔2b〕と称する。)が挙げられる。

これらの化合物〔2〕には、その置換基Cp<sup>2</sup>におけるシクロペンタジエン骨格の置換基の位置や二重結合の位置の相違に由来する複数の異性体が存在することもあるが、本発明における化合物〔2〕にはこれら全ての異性体が含まれる。

化合物〔3〕において置換基 $X^3$ 、 $X^4$ として示される水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～20のアリールオキシ基、炭素原子数2～20の2置換アミノ基としては、化合物〔1〕において置換基 $X^1$ 、 $X^2$ として前記したと同様のものがそれぞれ挙げられる。

かかる化合物〔3〕としては、例えば四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなどのハロゲン化チタン、テトラキス（ジメチルアミノ）チタン、ジクロロビス（ジメチルアミノ）チタン、トリクロロ（ジメチルアミノ）チタニウム、テトラキス（ジエチルアミノ）チタンなどのアミドチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、ジクロロジイソプロポキシチタン、トリクロロイソプロポキシチタンなどのアルコキシチタンおよび上記各化合物のチタンをジルコニウム、ハフニウムに変更した化合物などが挙げられ、その使用量は化合物〔2〕に対して通常0.5～3モル倍、好ましくは0.7～1.5モル倍の範囲である。

塩基としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメチルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムなどの有機リチウム化合物といった有機アルカリ金属化合物などが挙げられ、その使用量は化合物〔2〕に対して通常0.5～5モル倍の範囲である。

また、塩基と共にアミン化合物を用いることもできる。かかるアミン化合物としては、例えばメチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-デシルアミン、アニリン、エチレンジアミンなどの第1級アミン化合物、ジ

メチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*tert*-ブチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-デシルアミン、ピロリジン、ヘキサメチルジシラザン、ジフェニルアミンなどの第2級アミン化合物、トリメチルアミン、トリエチルアミン、  
5 トリー-*n*-プロピルアミン、トリー-*n*-ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリー-*n*-オクチルアミン、トリー-*n*-デシルアミン、トリフェニルアミン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N*-メチルピロリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの第3級アミン化合物が挙げられる。かかるアミン化合物の使用量は塩基に対して通常10モ  
10 ル倍以下、好ましくは0.5~10モル倍、さらに好ましくは1~3モル倍の範囲である。

反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-  
15 ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそ  
20 れぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は化合物〔2〕に対して通常1~200重量倍、好ましくは3~50重量倍の範囲である。

本工程は通常、溶媒に化合物〔2〕および塩基を加えたのち化合物〔3〕を加えることによって行うことができる。化合物〔2〕および塩基を加えたのちに固体が析出することがあるが、この場合には、反応系から取り出した該固体を溶媒  
25 に加え、次いで化合物〔3〕を加えてもよい。また、溶媒に化合物〔2〕、塩基および化合物〔3〕を同時に加えてもよい。反応温度は通常-100℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは-80~100℃の範囲である。

反応系は遮光されていることが化合物〔1〕の収率の点で好ましい。

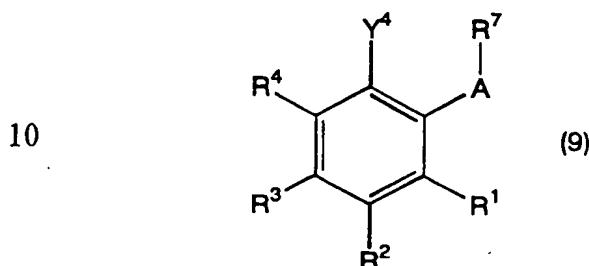
得られた反応混合物から通常の方法、例えば生成した沈殿を濾別後、濾液を濃

縮して化合物〔1〕を析出させたのち、これを濾取する方法などによって目的の化合物〔1〕を得ることができる。

- 上記の〔工程1〕に用いる化合物〔2〕には、前記したように化合物〔2 a〕と化合物〔2 b〕とがあるが、化合物〔2 a〕は以下に示すとおり、〔工程2〕
- 5 を経て製造することができる。

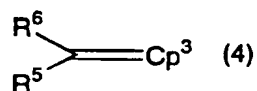
〔工程2〕

一般式（9）



（式中、A、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>7</sup>、Y<sup>4</sup> はそれぞれ前記と同じ意味を示す。）

- 15 で示されるハロゲン化アリール化合物（以下、化合物〔9〕と称する。）および有機アルカリ金属塩もしくは金属マグネシウムを反応させたのち、一般式（4）



- 20 （式中、Cp<sup>3</sup> はシクロペンタジエニリデン骨格を有する基を示し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> はそれぞれ前記と同じ意味を示す。）

で示されるシクロペンタジエニリデン化合物（以下、化合物〔4〕と称する。）を反応させ、次いで水を反応させて化合物〔2 a〕を製造する工程。

- 化合物〔9〕としては1-ブロモ-2-メトキシベンゼン、1-ブロモ-3-メチル-2-メトキシベンゼン、1-ブロモ-3, 5-ジメチル-2-メトキシ
- 25 ベンゼン、1-ブロモ-3-tert-ブチル-2-メトキシベンゼン、1-ブロモ-3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルベンゼン、1-ブロモ-3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシベンゼン、1-ブロモ-2-メトキシ-3-フェニルベンゼン、1-ブロモ-2-メトキシ-5-メチル-3-フェニルベンゼン、1-ブロモ-2-メトキシ-3-トリメチルシリルベンゼン、

- 1-ブロモ-2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルベンゼン、1-  
 ブロモ-3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシベンゼン、1-ブ  
 ロモ-3-tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルベンゼ  
 ン、1-ブロモ-3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシベンゼン、1-ブ  
 5 ロモ-3-tert-ブチル-5-クロロ-2-メトキシベンゼン、3, 5-ジ  
 アミル-1-ブロモ-2-メトキシベンゼン、  
 2-アリロキシ-1-ブロモベンゼン、2-アリロキシ-1-ブロモ-3-メチ  
 ルベンゼン、2-アリロキシ-1-ブロモ-3, 5-ジメチルベンゼン、2-ア  
 リロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチルベンゼン、2-アリロキシ-1-  
 10 ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼン、2-アリロキシ-1-ブ  
 ロモ-3, 5-ジ-tert-ブチルベンゼン、2-アリロキシ-1-ブロモ-  
 3-フェニルベンゼン、2-アリロキシ-1-ブロモ-5-メチル-3-フェニ  
 ルベンゼン、2-アリロキシ-1-ブロモ-3-トリメチルシリルベンゼン、2  
 -アリロキシ-1-ブロモ-5-メチル-3-トリメチルシリルベンゼン、2-  
 15 アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチルジメチルシリルベンゼン、2-  
 アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチルベ  
 ンゼン、2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メトキシベ  
 ンゼン、2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-クロロベン  
 ゼン、2-アリロキシ-3, 5-ジアミル-1-ブロモベンゼン、1-アリロキ  
 20 シ-2-ブロモナフタレンなどが例示される。

また、メトキシもしくはアリロキシをベンジルオキシ、エトキシ、tert-  
 ブチルジメチルシリルオキシ、トリメチルシリルオキシ、メトキシメトキシに変  
 更した化合物、ブロモをクロロ、アイオドに変更した化合物も同様に例示できる。

- 化合物〔4〕において置換基Cp<sup>3</sup>として示されるシクロペンタジエニリデン  
 25 骨格を有する基としては、例えばシクロペンタジエニリデン基、メチルシクロペ  
 ンタジエニリデン基、ジメチルシクロペンタジエニリデン基、トリメチルシクロ  
 ペンタジエニリデン基、テトラメチルシクロペンタジエニリデン基、エチルシク  
 ロペンタジエニリデン基、n-プロピルシクロペンタジエニリデン基、イソプロ  
 ピルシクロペンタジエニリデン基、n-ブチルシクロペンタジエニリデン基、



- sec-ブチルシクロペンタジエニリデン基、tert-ブチルシクロペンタジエニリデン基、n-ペンチルシクロペンタジエニリデン基、ネオペンチルシクロペンタジエニリデン基、n-ヘキシルシクロペンタジエニリデン基、n-オクチルシクロペンタジエニリデン基、フェニルシクロペンタジエニリデン基、ナフチルシクロペンタジエニリデン基、トリメチルシリルシクロペンタジエニリデン基、トリエチルシリルシクロペンタジエニリデン基、tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニリデン基、インデニリデン基、メチルインデニリデン基、ジメチルインデニリデン基、エチルインデニリデン基、n-プロピルインデニリデン基、イソプロピルインデニリデン基、n-ブチルインデニリデン基、sec-ブチルインデニリデン基、tert-ブチルインデニリデン基、n-ペンチルインデニリデン基、ネオペンチルインデニリデン基、n-ヘキシルインデニリデン基、n-オクチルインデニリデン基、n-デシルインデニリデン基、フェニルインデニリデン基、メチルフェニルインデニリデン基、ナフチルインデニリデン基、トリメチルシリルインデニリデン基、トリエチルシリルインデニリデン基、tert-ブチルジメチルシリルインデニリデン基、テトラヒドロインデニリデン基、フルオレニリデン基、メチルフルオレニリデン基、ジメチルフルオレニリデン基、エチルフルオレニリデン基、ジエチルフルオレニリデン基、n-プロピルフルオレニリデン基、ジ-n-プロピルフルオレニリデン基、イソプロピルフルオレニリデン基、ジイソプロピルフルオレニリデン基、n-ブチルフルオレニリデン基、sec-ブチルフルオレニリデン基、tert-ブチルフルオレニリデン基、ジ-n-ブチルフルオレニリデン基、ジ-sec-ブチルフルオレニリデン基、ジ-tert-ブチルフルオレニリデン基、n-ペンチルフルオレニリデン基、ネオペンチルフルオレニリデン基、n-ヘキシルフルオレニリデン基、n-オクチルフルオレニリデン基、n-デシルフルオレニリデン基、n-ドデシルフルオレニリデン基、フェニルフルオレニリデン基、ジ-フェニルフルオレニリデン基、メチルフェニルフルオレニリデン基、ナフチルフルオレニリデン基、トリメチルシリルフルオレニリデン基、ビス-トリメチルシリルフルオレニリデン基、トリエチルシリルフルオレニリデン基、tert-ブチルジメチルシリルフルオレニリデン基などが挙げられ、好ましくはシクロペンタジエニリデン基、

メチルシクロペンタジエニリデン基、tert-ブチルシクロペンタジエニリデン基、テトラメチルシクロペンタジエニリデン基、インデニリデン基、フルオレニリデン基などである。

- かかる化合物〔4〕としては、例えば5-メチリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-tert-ブチル-5-メチリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-メチル-5-メチリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-tert-ブチルジメリルシリル-5-メチリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-トリメチルシリル-5-メチリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、5-イソプロピリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-tert-ブチル-5-イソプロピリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-メチル-5-イソプロピリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-tert-ブチルジメリルシリル-5-イソプロピリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-トリメチルシリル-5-イソプロピリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、5-(1-エチルプロピリデン)-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-tert-ブチル-5-(1-エチルプロピリデン)-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-メチル-5-(1-エチルプロピリデン)-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-tert-ブチルジメリルシリル-5-(1-エチルプロピリデン)-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-トリメチルシリル-5-(1-エチルプロピリデン)-シクロペンタ-1, 3-ジエン、5-ジフェニルメチリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-tert-ブチル-5-ジフェニルメチリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-メチル-5-ジフェニルメチリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-tert-ブチルジメリルシリル-5-ジフェニルメチリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエン、2-トリメチルシリル-5-ジフェニルメチリデン-シクロペンタ-1, 3-ジエンなどが挙げられる。
- 25 化合物〔4〕の使用量は化合物〔9〕に対して通常は0.5~3モル倍、好ましくは0.7~1.5モル倍の範囲である。

有機アルカリ金属化合物としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメ

チルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムなど有機リチウム化合物などが挙げられる。

- かかる有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムの使用量は化合物〔9〕に対して通常0.5～5モル倍の範囲であり、有機アルカリ金属化合物の使用量は0.9～2.2モル倍の範囲、金属マグネシウムの使用量は0.9～1.2モル倍の範囲であることがそれぞれ好ましい。

- 反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は化合物〔9〕に対して通常1～200重量倍、好ましくは3～50重量倍の範囲である。

- 本工程は通常、溶媒に化合物〔9〕および有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムを加え、次いで化合物〔4〕を加えたのち水もしくは酸性水溶液などを加えることにより行うことができるが、溶媒に化合物〔9〕、化合物〔4〕および有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムを同時に加えたのち水もしくは酸性水溶液などを加えてもよい。反応温度は通常-100℃以上溶媒の沸点以下であり、有機アルカリ金属化合物を用いる場合は-80～40℃の範囲であることが、金属マグネシウムを用いる場合は10～100℃の範囲であることがそれぞれ好ましい。

- 酸性水溶液としては、例えば塩化アンモニウム水溶液、塩酸などが挙げられる。水もしくは酸性水溶液の使用量は用いた化合物〔9〕に対して通常1～200重量倍、好ましくは3～50重量倍の範囲である。

なお、金属マグネシウムを用いる場合、開始剤を併用することによって、反応を速やかに開始することができる。かかる開始剤としては、例えば臭素、ヨウ素

などの分子状ハロゲン、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化エチルなどのアルキルハロゲン化物、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブromoエタンなどのアルキルジハロゲン化物などが挙げられ、その使用量は金属マグネシウムに対して通常0. 00001～0. 1モル倍の範囲である。

- 5 得られた反応混合物を有機層と水層とに分液して、有機層として化合物〔2 a〕の溶液を得る。先の反応において水と相溶性の溶媒を用いた場合や先の反応における溶媒の使用量が少ないために有機層と水層とを容易に分液できない場合には、該反応混合物にトルエン、酢酸エチル、クロロベンゼンなどの水に不溶の有機溶媒を加えた後に分液すればよい。

- 10 化合物〔2 a〕は、かくして得られる溶液のまま次の〔工程3〕に用いられてもよいし、該溶液から取り出されたのち次の〔工程3〕に用いられてもよい。

化合物〔2 a〕の溶液から化合物〔2 a〕を取り出すには、例えば該溶液を水洗し、乾燥後、溶媒を留去すればよい。かくして得られた化合物〔2 a〕は、さらに再結晶、蒸留、カラムクロマトグラフ処理などの方法によって精製されても

- 15 よい。

なお、溶媒に化合物〔9〕および有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムを加え、次いで化合物〔4〕を加えた後、または溶媒に化合物〔9〕、化合物〔4〕および有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムを加えた後に固体が析出した場合には、反応系から取り出した該固体を〔工程3〕において

- 20 使用し得る溶媒に加えたのち化合物〔3〕を加えることによって、化合物〔1〕を製造することもできる。

上記の〔工程2〕に用いる化合物〔9〕は以下に示すとおり、〔工程1〕を経て製造することができる。

〔工程1〕

- 25 化合物〔10〕および一般式(11)



(式中、 $Y^5$  はハロゲン原子を示し、 $R^7$  は前記と同じ意味を示す。)

で示されるハロゲン化物(以下、化合物〔11〕と称する。)、を塩基の存在下に反応させて化合物〔9〕を製造する工程。

化合物〔11〕において置換基 $Y^5$ で示されるハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

かかる化合物〔11〕としては、例えばメチルブロマイド、エチルブロマイド、ビニルブロマイド、アリルブロマイド、2-クロロ-2-プロペニルブロマイド、  
5 2-ブロモ-2-プロペニルブロマイド、2-メチル-2-プロペニルブロマイド、ホモアリルブロマイド、ヘキセニルブロマイド、デセニルブロマイドおよび上記各化合物のブロマイドをクロライド、イオダイドに変更した化合物などが挙げられる。化合物〔11〕の使用量は化合物〔10〕に対して通常0.5～5モル倍、好ましくは0.9～3.3モル倍の範囲である。

- 10 塩基としては、例えば水酸化リチウム、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、水素化リチウム、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水素化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、水素化カリウム、カリウムメトキシド、カリウムエトキシドなどの無機塩基、
- 15 メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-デシルアミン、アニリン、エチレンジアミンなどの第1級アミン化合物、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*tert*-ブチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-デシルアミン、ピロリジン、ヘキサメチルジシラザン、ジフェニルアミンなどの第2級アミン化合物、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー-*n*-プロピルアミン、トリー-*n*-ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリー-*n*-オクチルアミン、トリー-*n*-デシルアミン、トリフェニルアミン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N*-メチルピロリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの第3級アミン化合物とい
- 20 たアミン化合物、

メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメチルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリ

チウム、アリルリチウムなど有機リチウム化合物といった有機アルカリ金属化合物

などが挙げられ、その使用量は化合物〔10〕に対して通常0.5～3モル倍、好ましくは0.9～1.5モル倍の範囲である。

- 5 反応に際して触媒を用いてもよい。かかる触媒としては、例えばベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリーn-プロピルアンモニウムクロライド、ベンジルトリーn-ブチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラ-*n*-プロピルアンモニウムクロライド、テ
- 10 トラ-*n*-ブチルアンモニウムクロライドおよび上記各化合物のクロライドをブロマイド、アイオダイドに変更した化合物などの4級アンモニウム塩などが挙げられ、その使用量は化合物〔10〕に対して通常0.00001～0.5モル倍、好ましくは0.0001～0.1モル倍の範囲である。

- 反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われ、かかる溶媒としては、例
- 15 えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの
- 20 極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒やメタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノールなどのアルコール系溶媒といったプロトン性溶媒などが挙げられる。これらの溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は化合物〔10〕に対して通常1～200重量倍、好ま
- 25 しくは5～30重量倍の範囲である。

本工程は、例えば溶媒に塩基を加えたのち化合物〔10〕を加え、次いで化合物〔11〕を加えることによって行うことができ、触媒を用いる場合には溶媒に塩基および触媒を加えたのち化合物〔10〕を加え、次いで化合物〔11〕を加えればよい。反応温度は通常-100℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは0～1

0 0 °C の範囲である。

得られた反応混合物に水を加えたのち有機層と水層とに分液して、有機層として化合物〔9〕の溶液を得る。先の反応において水と相溶性の溶媒を用いた場合や先の反応における溶媒の使用量が少ないために有機層と水層とを容易に分液できない場合には、該反応混合物にトルエン、酢酸エチル、クロロベンゼンなどの水に不溶の有機溶媒を加えた後に分液すればよい。

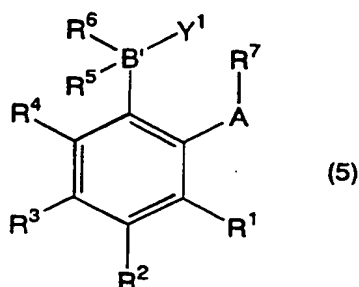
化合物〔9〕は、このようにして得られた溶液のまま次の工程に用いてもよいが、通常は該溶液から取り出して用いられる。

化合物〔9〕の溶液から化合物〔9〕を取り出すには、例えば該溶液を水洗し乾燥後、溶媒を留去すればよい。かくして得られた化合物〔9〕は、さらに再結晶、蒸留、カラムクロマトグラフ処理などの方法によって精製されてもよい。

一方、化合物〔2 b〕は以下に示すとおり〔工程 5〕を経て製造することができる。

〔工程 5〕

15 一般式 (5)



(式中、Y<sup>1</sup> はハロゲン原子を示し、A、B'、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示されるハライド化合物 (以下、化合物〔5〕と称する。) および一般式 (6)



(式中、M<sup>2</sup> はアルカリ金属原子を示し、Cp<sup>2</sup> は前記と同じ意味を示す。)  
で示されるシクロペンタジエニル金属塩 (以下、化合物〔6〕と称する。) を反応させて化合物〔2 b〕を製造する工程。

化合物〔5〕において置換基Y<sup>1</sup>として示されるハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが例示される。

かかる化合物〔5〕としてはクロロ（2-メトキシフェニル）ジメチルシラン、  
クロロ（2-メトキシ-3-メチルフェニル）ジメチルシラン、クロロ（2-メ  
5 トキシ-3, 5-ジメチルフェニル）ジメチルシラン、（3-tert-ブチル  
-2-メトキシフェニル）クロロジメチルシラン、（3-tert-ブチル-2  
-メトキシ-5-メチルフェニル）クロロジメチルシラン、（3, 5-ジ  
tert-ブチル-2-メトキシフェニル）クロロジメチルシラン、クロロ（2  
-メトキシ-3-フェニルフェニル）ジメチルシラン、クロロ（2-メトキシ-  
10 5-メチル-3-フェニルフェニル）ジメチルシラン、（3-tert-ブチル  
ジメチルシリル-2-メトキシフェニル）クロロジメチルシラン、（3-  
tert-ブチルジメチルシリル-2-メトキシ-5-メチルフェニル）クロロ  
ジメチルシラン、クロロ（2-メトキシ-3-トリメチルシリルフェニル）ジメ  
チルシラン、クロロ（2-メトキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニ  
15 ル）ジメチルシラン、（3, 5-ジアミル-2-メトキシフェニル）クロロジメ  
チルシラン、（3-tert-ブチル-2, 5-ジメトキシフェニル）クロロジメ  
チルシラン、（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-メトキシフェニル）ク  
ロロジメチルシラン、

（2-アリロキシフェニル）クロロジメチルシラン、（2-アリロキシ-3-  
20 メチルフェニル）クロロジメチルシラン、（2-アリロキシ-3, 5-ジメチル  
フェニル）クロロジメチルシラン、（2-アリロキシ-3-tert-ブチル  
フェニル）クロロジメチルシラン、（2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5  
-メチルフェニル）クロロジメチルシラン、（2-アリロキシ-3, 5-ジ  
tert-ブチルフェニル）クロロジメチルシラン、（2-アリロキシ-3-フ  
25 エニルフェニル）クロロジメチルシラン、（2-アリロキシ-5-メチル-3-  
フェニルフェニル）クロロジメチルシラン、（2-アリロキシ-3-tert-  
ブチルジメチルシリルフェニル）クロロジメチルシラン、（2-アリロキシ-3  
-tert-ブチルジメチルシリル-4-メチルフェニル）クロロジメチルシラ  
ン、（2-アリロキシ-3-トリメチルシリルフェニル）クロロジメチルシラン、



(2-アリロキシ-5-メチル-3-トリメチルシリルフェニル) クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3, 5-ジアミルフェニル) クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル) クロロジメチルシラン、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-クロロフェニル) クロロジメチルシラン、(1-アリロキシナフタレン-2-イル) クロロジメチルシランなどが例示される。

また、メトキシまたはアリロキシをベンジルオキシ、エトキシ、トリメチルシリルオキシ、tert-ブチルジメチルシリルオキシ、メトキシメトキシに変更した化合物、クロロジメチルシランをクロロジエチルシラン、クロロジフェニルシラン、クロロジメトキシシラン、ブロモジメチルシラン、ジメチルヨードシランに変更した化合物も同様に例示できる。

化合物〔6〕において置換基 $M^2$ として示されるアルカリ金属としてはリチウム、カリウム、ナトリウムなどが例示される。

かかる化合物〔6〕としては、例えばシクロペンタジエニルリチウム、メチルシクロペンタジエニルリチウム、ジチルシクロペンタジエニルリチウム、トリメチルシクロペンタジエニルリチウム、テトラメチルシクロペンタジエニルリチウム、エチルシクロペンタジエニルリチウム、n-プロピルシクロペンタジエニルリチウム、イソプロピルシクロペンタジエニルリチウム、tert-ブチルシクロペンタジエニルリチウム、n-ブチルシクロペンタジエニルリチウム、sec-ブチルシクロペンタジエニルリチウム、イソブチルシクロペンタジエニルリチウム、ジ-tert-ブチルシクロペンタジエニルリチウム、n-ヘキシルシクロペンタジエニルリチウム、フェニルシクロペンタジエニルリチウム、トリメチルシリルシクロペンタジエニルリチウム、tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニルリチウム、インデニルリチウム、メチルインデニルリチウム、フェニルインデニルリチウム、フルオレニルリチウム、シクロペンタジエニルナトリウム、メチルシクロペンタジエニルナトリウム、テトラメチルシクロペンタジエニルナトリウム、tert-ブチルシクロペンタジエニルナトリウム、n-ブチルシクロペンタジエニルナトリウム、トリメチルシリルシクロペンタジエニルナトリウム、tert-ブチルジメチルシリルシクロ

ペンタジエニルナトリウム、インデニルナトリウム、フルオレニルナトリウム、シクロペンタジエニルカリウム、メチルシクロペンタジエニルカリウム、テトラメチルシクロペンタジエニルカリウム、*tert*-ブチルシクロペンタジエニルカリウム、*n*-ブチルシクロペンタジエニルカリウム、トリメチルシリルシクロペンタジエニルカリウム、*tert*-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニルカリウム、インデニルカリウム、フルオレニルカリウムなどが挙げられる。

化合物〔6〕の使用量は化合物〔5〕に対して通常0.5～3モル倍、好ましくは0.9～1.1モル倍の範囲である。

反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、  
10 例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルミアミドなどのアミド系溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性  
15 溶媒などが挙げられる。これらの溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は化合物〔5〕に対して通常1～200重量倍、好ましくは5～30重量倍の範囲である。

本工程は、例えば溶媒中で化合物〔5〕および化合物〔6〕を混合することによって行うことができる。反応温度は通常-100℃以上溶媒の沸点以下であり、  
20 好ましくは-80～35℃の範囲である。

得られた反応混合物に水または塩化アンモニウム水溶液もしくは塩酸などの酸性水溶液などを加えたのち、有機層と水層とに分液し、有機層として化合物〔2b〕の溶液を得る。先の反応において水と相溶性の溶媒を用いた場合や先の反応における溶媒の使用量が少ないために有機層と水層とを容易に分液できない場合  
25 には、該反応混合物にトルエン、酢酸エチル、クロロベンゼンなどの水に不溶の有機溶媒を加えた後に分液すればよい。

化合物〔2b〕は、このようにして得られた溶液のまま次の〔工程3〕に用いられてもよいし、該溶液から取り出したのち用いてもよい。

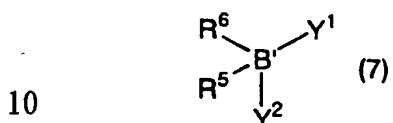
化合物〔2b〕の溶液から化合物〔2b〕を取り出すには、例えば該溶液を水

洗し、乾燥後、溶媒を留去すればよい。かくして得られた化合物〔2 b〕は、さらに再結晶、蒸留、カラムクロマトグラフ処理などの方法によって精製されてもよい。

- 上記の〔工程 5〕において用いる化合物〔5〕は以下に示すとおり〔工程 4〕を経て製造することができる。

〔工程 4〕

化合物〔9〕および一般式（7）



（式中、 $\text{Y}^2$  はハロゲン原子を示し、 $\text{B}'$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{Y}^1$  はそれぞれ前記と同じ意味を示す。）

- で示されるジハライド化合物（以下、化合物〔7〕と称する。）を有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムの存在下に反応させて化合物〔5〕を製造する工程。

化合物〔9〕は前記したとおり、〔工程 1〕を経て製造することができる。その場合、得られた化合物〔9〕は分液によって有機層として得た溶液のまま用いてもよいし、該溶液から取り出して用いてもよい。

- 化合物〔7〕において置換基 $\text{Y}^2$ として示されるハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など挙げられる。

- かかる化合物〔7〕としてはジクロロジメチルシラン、ジクロロジフェニルシラン、ジクロロジエチルシラン、ジクロロジ-*n*-プロピルシラン、ジクロロジメトキシシラン、ジアリルジクロロシラン、ジクロロジビニルシラン、ジクロロメチルビニルシラン、ジクロロジベンジルシラン、ジクロロクロロメチルメチルシラン、ジブロモジメチルシラン、ジヨードジメチルシランなどが例示される。

化合物〔7〕の使用量は化合物〔9〕に対して通常 0.5～50 モル倍、好ましくは 0.9～5 モル倍の範囲である。

有機アルカリ金属化合物としてはメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムト

リメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメチルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムなど有機リチウム化合物などの有機リチウム化合物などが例示される。

かかる有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムの使用量は化合物

- 5   〔9〕に対して通常0.5～5モル倍、好ましくは0.9～2.2モル倍の範囲である。

反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われ、かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、

- 10   1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルミアミドなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は化合物
- 15   〔9〕に対して通常1～200重量倍、好ましくは5～30重量倍の範囲である。

本工程は、例えば溶媒に化合物〔9〕および有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムを加え、次いで化合物〔7〕を加えることによって行われてもよいし、溶媒に化合物〔9〕、化合物〔7〕および有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムを同時に加えることによって行うこともできる。反応温度は-100℃以上溶媒の沸点以下であり、有機アルカリ金属化合物を用いる場合は-80～40℃の範囲、金属マグネシウムを用いる場合は10～100℃の範囲であることがそれぞれ好ましい。

- 25   なお、金属マグネシウムを用いる場合、開始剤を併用することによって、反応を速やかに開始することができる。かかる開始剤としては、例えば臭素、ヨウ素などの分子状ハロゲン、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化エチルなどのアルキルハロゲン化物、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジブロモエタンなどのアルキルジハロゲン化物などが挙げられ、その使用量は金属マグネシウムに対して通常0.00001～0.1モル倍の範囲である。

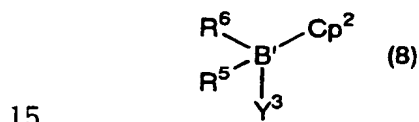
かくして得られる化合物〔5〕は、得られた反応混合物のまま次の〔工程5〕に用いてもよいが、該反応混合物を濃縮して得た残渣として用いてもよいし、該反応混合物から取り出して用いてもよい。

反応混合物から化合物〔５〕を取り出すには、例えば該反応混合物を濃縮して得た残渣をトルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒などの疎水性溶媒に溶解し、不溶分を濾別したのち溶媒留去すればよい。かくして得られた化合物〔５〕は、さらに再結晶、蒸留、カラムクロマトグラフ処理などの方法によって精製されてもよい。

また、化合物〔2 b〕は以下に示すとおり、〔工程 6〕を経て製造することも  
10 できる。

〔工程 6〕

化合物〔9〕および一般式（8）



(式中、Y<sup>3</sup> はハロゲン原子を示し、B<sup>1</sup>、C p<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示されるハライド化合物（以下、化合物〔８〕と称する。）を有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムの存在下に反応させて化合物〔２ ｂ〕を製造する工程。

化合物〔９〕は、前記したとおり〔工程１〕を経て製造することができる。その場合、得られた化合物〔９〕は分液によって有機層として得た溶液のまま用いてもよいし、該溶液から取り出して用いてもよい。

化合物〔８〕において置換基 $Y^3$ として示されるハロゲン原子としては、例え  
25 ば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

かかる化合物〔８〕としては、例えばクロロ（シクロペンタジエニル）ジメチルシラン、クロロジメチル（メチルシクロペンタジエニル）シラン、クロロジメチル（テトラメチルシクロペンタジエニル）シラン、クロロジメチル（テトラメチルシクロペンタジエニル）シラン、クロロ（*tert*-ブチルシクロペンタジ

- エニル) ジメチルシラン、クロロジメチル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) シラン、(インデン-1-イル) クロロジメチルシラン、(インデン-2-イル) クロロジメチルシラン、クロロ (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシランなどが挙げられる。また、これらの化合物のシクロペンタジエニルを、
- 5 ジメチルシクロペンタジエニル、*n*-ブチルシクロペンタジエニル、*sec*-ブチルシクロペンタジエニル、*tert*-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル、トリメチルシクロペンタジエニル、エチルシクロペンタジエニル、*n*-プロピルシクロペンタジエニル、イソプロピルシクロペンタジエニル、イソブチルシクロペンタジエニル、フェニルシクロペンタジエニル、メチルインデン-1-
- 10 イルまたはメチルインデン-2-イルに置き換えた化合物、ジメチルをジエチル、ジフェニル、ジメトキシに置き換えた化合物、クロロをブロモ、ヨードに置き換えた化合物も同様に例示できる。

かかる化合物〔8〕の使用量は化合物〔9〕に対して通常0.5~3モル倍、好ましくは0.9~1.2モル倍の範囲である。

- 15 有機アルカリ金属化合物としてはメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメチルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムなどの有機リチウム化合物などが例示される。
- 20 有機アルカリ金属塩もしくは金属マグネシウムの使用量は化合物〔9〕に対して通常0.5~5モル倍であり、有機アルカリ金属化合物の使用量は0.9~2.2モル倍の範囲、金属マグネシウムの使用量は0.9~1.2モル倍の範囲であることがそれぞれ好ましい。

- 反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、
- 25 例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルミアミドなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの

極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが挙げられる。これらの溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は化合物〔9〕に対して通常1～200重量倍、好ましくは5～30重量倍の範囲である。

- 5 本工程は、例えば溶媒に化合物〔9〕および有機アルカリ金属塩もしくは金属マグネシウムを加えたのち、化合物〔8〕を加えることにより行うこともでき、溶媒に化合物〔9〕、化合物〔8〕および有機アルカリ金属塩もしくは金属マグネシウムを同時に加えることにより行うこともできる。反応温度は通常－100℃以上溶媒の沸点以下であり、有機アルカリ金属化合物を用いる場合は－78℃
- 10 ～40℃の範囲、金属マグネシウムを用いる場合は10～100℃の範囲であることがそれぞれ好ましい。

- なお、金属マグネシウムを用いる場合、開始剤を併用することによって反応を速やかに開始することができる。かかる開始剤としては、例えば臭素、ヨウ素などの分子状ハロゲン、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化エチルなどのアルキル
- 15 ハロゲン化物、1, 2－ジクロロエタン、1, 2－ジブロモエタンなどのアルキルジハロゲン化物などが挙げられ、その使用量は金属マグネシウムに対して通常0.00001～0.1モル倍の範囲である。

- 得られた反応混合物に水または塩化アンモニウム水溶液もしくは塩酸などの酸性水溶液を加えたのち、有機層と水層とに分液し、有機層として化合物〔2b〕
- 20 の溶液を得る。先の反応において水と相溶性の溶媒を用いた場合や先の反応における溶媒の使用量が少ないために有機層と水層とを容易に分液できない場合には、該反応混合物にトルエン、酢酸エチル、クロロベンゼンなどの水に不溶の有機溶媒を加えた後に分液すればよい。

- 化合物〔2b〕は、このようにして得られた溶液のまま次の〔工程3〕に用い
- 25 てもよいし、該溶液から取り出したのち用いてもよい。

化合物〔2b〕の溶液から化合物〔2b〕を取り出すには、例えば該溶液を水洗し、乾燥後、溶媒を留去すればよい。かくして得られた化合物〔2b〕は、さらに再結晶、蒸留、カラムクロマトグラフ処理などの方法によって精製されてもよい。

[有機アルミニウム化合物 (A)]

- 本発明において用いる化合物 (A) としては、公知の有機アルミニウム化合物が使用できる。好ましくは、(A 1) 一般式  $E^1 \cdot A 1 Z_{3-a}$  で示される有機アルミニウム化合物、(A 2) 一般式  $\{-A 1 (E^2) -O-\}$  で示される
- 5 構造を有する環状のアルミノキサン、及び (A 3) 一般式  $E^3 \{-A 1 (E^3) -O-\}$   $A 1 E^3_2$  で示される構造を有する線状のアルミノキサン (但し、 $E^1$ 、 $E^2$ 、 $E^3$  は、炭素数 1~8 の炭化水素基であり、全ての  $E^1$ 、全ての  $E^2$  及び全ての  $E^3$  は同じであっても異なっても良い。Z は水素原子又はハロゲン原子を表し、全ての Z は同じであっても異なっても良い。a
- 10 は  $0 < a \leq 3$  の数で、b は 2 以上の整数を、c は 1 以上の整数を表す。) のうちのいずれか、あるいはそれらの 2~3 種の混合物を例示することができる。

- 一般式  $E^1 \cdot A 1 Z_{3-a}$  で示される有機アルミニウム化合物 (A 1) の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリ
- 15 アルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、
- 20 ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。

- 25 好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、より好ましくは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。

一般式  $\{-A 1 (E^2) -O-\}$  で示される構造を有する環状のアルミノキサン (A 2)、一般式  $E^3 \{-A 1 (E^3) -O-\}$   $A 1 E^3_2$  で示される構造を有する線状のアルミノキサン (A 3) における、 $E^2$ 、 $E^3$  の具体例とし



ては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基を例示することができる。bは2以上の整数であり、cは1以上の整数である。好ましくは、 $E^2$  及び  $E^3$  はメチル基、イソブチル基であり、bは2～40、cは

5 1～40である。

上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて作ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を適当な有機溶剤（ベンゼン、脂肪族炭化水素など）に溶かした溶液を水と接触させて作る。また、トリアルキルアル

10 ミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を結晶水を含んでいる金属塩（例えば、硫酸銅水和物など）に接触させて作る方法が例示できる。

#### [化合物 (B)]

本発明において化合物 (B) としては、(B 1) 一般式  $BQ^1 Q^2 Q^3$  で表されるホウ素化合物、(B 2) 一般式  $Z^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$  で表される

15 ホウ素化合物、(B 3) 一般式  $(L-H)^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物のいずれかを用いる。

一般式  $BQ^1 Q^2 Q^3$  で表されるホウ素化合物 (B 1) において、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^3$  はハロゲン原子、1～20個の炭素原子を含む炭化水素基、1～20個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基、

20 1～20個の炭素原子を含む置換シリル基、1～20個の炭素原子を含むアルコキシ基または2～20個の炭素原子を含む2置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっても良い。好ましい  $Q^1 \sim Q^3$  はハロゲン原子、1～20個の炭素原子を含む炭化水素基、1～20個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基である。

25 ルイス酸 (B 1) の具体例としては、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4-トリフルオロフェニル) ボラン、フェニルビス (ペンタフルオロフェニル) ボラン等が挙げられるが、最も好まし

くは、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランである。

一般式  $Z^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物（B 2）において、 $Z^+$  は無機または有機のカチオンであり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$  は上記の（B 1）における $Q^1 \sim Q^3$  と同様である。

- 5 一般式  $Z^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$  で表される化合物の具体例としては、無機のカチオンである $Z^+$  には、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオン、銀陽イオンなどが、有機のカチオンである $Z^+$  には、トリフェニルメチルカチオンなどが挙げられる。 $(BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$  には、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（2, 3, 5, 6-テ
- 10 トラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（3, 4, 5-トリフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（2, 2, 4-トリフルオロフェニル）ボレート、フェニルビス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル）ボレートなどが挙げられる。
- 15 これらの具体的な組み合わせとしては、フェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、銀テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルメチルテトラキス（3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル）ボ
- 20 レートなどを挙げることができるが、最も好ましくは、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである。

- また、一般式  $(L-H)^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物（B 3）において、Lは中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$  はブレンステッド酸であり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$  は上記の（B
- 25 1）における $Q^1 \sim Q^3$  と同様である。

一般式  $(L-H)^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$  で表される化合物の具体例としては、ブレンステッド酸である $(L-H)^+$  には、トリアルキル置換アンモニウム、N, N-ジアルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどが挙げられ、 $(BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$  には、前述と同様のもの

のが挙げられる。

- これらの具体的な組み合わせとしては、トリエチルアンモニウムテトラキス  
 (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス  
 (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (ノルマルブチル) アンモニウムテ  
 5   トラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (ノルマルブチル) アンモ  
 ニウムテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレート、N,  
 N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N,  
 N-ジエチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N,  
 N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニ  
 10   ル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (3, 5-ビストリフ  
 ルオロメチルフェニル) ボレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス (ペ  
 ンタフルオロフェニル) ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス  
 (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス  
 (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (メチルフェニル) ホスホニウムテ  
 15   トラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリ (ジメチルフェニル) ホス  
 ホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどを挙げることがで  
 きるが、最も好ましくは、トリ (ノルマルブチル) アンモニウムテトラキス (ペ  
 ンタフルオロフェニル) ボレート、もしくは、N, N-ジメチルアニリニウムテ  
 トラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートである。

- 20   本発明においては、一般式 (1) で表される遷移金属錯体及び化合物 (A)、  
 あるいはさらに化合物 (B) を、重合時に任意の順序で投入し使用することがで  
 きるが、またそれらの任意の化合物の組合せを予め接触させて得られた反応物を  
 用いても良い。

- 各触媒成分の使用量は、化合物 (A) / 遷移金属錯体のモル比が 0. 1 ~ 1 0  
 25   0 0 0 で、好ましくは 5 ~ 2 0 0 0、化合物 (B) / 遷移金属錯体のモル比が 0.  
 0 1 ~ 1 0 0 で、好ましくは 0. 5 ~ 1 0 の範囲にあるように、各成分を用いる  
 ことが望ましい。各触媒成分を溶液状態で使う場合の濃度については、一般式  
 (1) で表される遷移金属錯体が、0. 0 0 0 1 ~ 5 ミリモル / リットルで、好  
 ましくは、0. 0 0 1 ~ 1 ミリモル / リットル、化合物 (A) が、A 1 原子換算

で、0.01～500ミリモル／リットルで、好ましくは、0.1～100ミリモル／リットル、化合物（B）は、0.0001～5ミリモル／リットルで、好ましくは、0.001～1ミリモル／リットルの範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。

- 5 本発明において、重合に使用するモノマーは、炭素原子数2～20個からなるオレフィン、ジオレフィン等のいずれをも用いることができ、同時に2種類以上のモノマーを用いることもできる。かかるモノマーを以下に例示するが、本発明は下記化合物に限定されるべきものではない。かかるオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテンー1、ペンテンー1、ヘキセンー1、ヘプテ
- 10 ンー1、オクテンー1、ノネンー1、デセンー1、5－メチルー2－ペンテンー1、ビニルシクロヘキセン等が例示される。ジオレフィン化合物としては、炭化水素化合物の共役ジエン、非共役ジエンが挙げられ、かかる化合物の具体例としては、非共役ジエン化合物の具体例として、1, 5－ヘキサジエン、1, 4－ヘキサジエン、1, 4－ペンタジエン、1, 7－オクタジエン、1, 8－ノナジエ
- 15 ン、1, 9－デカジエン、4－メチルー1, 4－ヘキサジエン、5－メチルー1, 4－ヘキサジエン、7－メチルー1, 6－オクタジエン、5－エチリデンー2－ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5－ビニルー2－ノルボルネン、5－メチルー2－ノルボルネン、ノルボルナジエン、5－メチレンー2－ノルボルネン、1, 5－シクロオクタジエン、5, 8－エンドメチレンヘキサヒドロナフタレン
- 20 等が例示され、共役ジエン化合物の具体例としては、1, 3－ブタジエン、イソプレン、1, 3－ヘキサジエン、1, 3－オクタジエン、1, 3－シクロオクタジエン、1, 3－シクロヘキサジエン等を例示することができる。

共重合体を構成するモノマーの具体例としては、エチレンとプロピレン、エチレンとブテンー1、エチレンとヘキセンー1、プロピレンとブテンー1等、およ

25 びそれらにさらに5－エチリデンー2－ノルボルネンを使用する組み合わせ等が例示されるが、本発明は、上記化合物に限定されるべきものではない。

本発明では、モノマーとして芳香族ビニル化合物も用いることができる。芳香族ビニル化合物の具体例としては、スチレン、o－メチルスチレン、m－メチルスチレン、p－メチルスチレン、o, p－ジメチルスチレン、o－エチルスチレ

ン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

- 重合方法も、特に限定されるべきものではないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、又はメチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素を溶媒として用いる溶媒重合、又はスラリー重合、ガス状のモノマー中での気相重合等が可能であり、また、連続重合、回分式重合のどちらでも可能である。

- 重合温度は、 $-50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲を取り得るが、特に、 $-20^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、重合圧力は、常圧 $\sim 60\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ が好ましい。重合時間は、一般的に、目的とするポリマーの種類、反応装置により適宜決定されるが、1分間 $\sim 20$ 時間の範囲を取ることができる。また、本発明は共重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することもできる。

#### 図面の簡単な説明

- 図1は、本発明の理解を助けるためのフローチャート図である。本フローチャート図は、本発明の実施態様の代表例であり、本発明は、何らこれに限定されるものではない。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

- 20 実施例における重合体の性質は、下記の方法によって測定した。

(1) 極限粘度  $[\eta_1]$  : 得られた共重合体  $100\text{ mg}$  を、 $135^{\circ}\text{C}$  のテトラリン  $50\text{ ml}$  に溶解させ、 $135^{\circ}\text{C}$  に保持された湯浴中にセットされた、ウベローデ型粘度計を用い、当該サンプルが溶解したテトラリン溶液の落下速度から求めた。

- 25 (2) 極限粘度  $[\eta_2]$  : 得られた共重合体  $300\text{ mg}$  を  $100\text{ ml}$  のキシレンに溶解し、約  $3\text{ mg/ml}$  濃度として、次いで当該溶液を  $1/2$ 、 $1/3$ 、 $1/5$  にキシレンにより希釈し、3水準の濃度の試料を調製した。測定は、 $70^{\circ}\text{C}$  に保持された油浴中にセットされた、ウベローデ型粘度計を用い、当該サンプルが溶解したキシレン溶液の落下速度から求めた。

- (3) 共重合体中の $\alpha$ -オレフィン含有量：得られたポリマー中の $\alpha$ -オレフィン含有量は、赤外吸収スペクトルから求めた。尚、測定並びに計算は、文献（赤外吸収スペクトルによるポリエチレンのキャラクタリゼーション、高山、宇佐美等著。又は、Die Makromolekulare Chemie, 177, 461(1976) McRae, M. A., Madams W. F.) 記載の方法に準じ、 $\alpha$ -オレフィン由来の特性吸収例えば、1375  $\text{cm}^{-1}$ （プロピレン）、772  $\text{cm}^{-1}$ を利用して実施した。

短鎖分岐度（SCB）は、1000炭素当たりの短鎖分岐数として表した。

- (4) 共重合体中のジオレフィン含有量：共重合体中にジオレフィンが存在する場合には、(3)と同様に赤外吸収スペクトルにより、使用したジオレフィン由来の特性ピークを利用し定量を実施した。例えば、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）を使用した場合には、1688  $\text{cm}^{-1}$ （ENBの2重結合由来のピーク）のピークを利用し定量を実施した。

(5) 共重合体の融点：セイコーSSC-5200を用いて、以下の条件により求めた。

- 15 昇温：40℃から150℃（10℃/分）、5分間保持  
冷却：150℃から10℃（5℃/分）、10分間保持  
測定：10℃から160℃（5℃/分）

(6) 分子量及び分子量分布：ゲル・パーミュエーション・クロマトグラフ（ウォーターズ社製 150, C）を用い、以下の条件により求めた。

- 20 カラム：TSK gel GMH-HT  
測定温度：145℃ 設定  
測定濃度：10mg/10ml-オルトジクロルベンゼン

(7) 配位子及び錯体の構造： $^1\text{H}$ -NMR測定（Bruker社製 AM-400）により確認した。

## 25 実施例 1

(1) 遷移金属錯体の合成

(1-1) 1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノールの合成

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた500ml 4つ口フラスコ中で、2-tert

ーブチルー5ーメチルー2ーフェノール20.1g (123mmol)をトルエン150mlに溶かし、続いてtertーブチルアミン25.9ml (18.0g、246mmol)を加えた。この溶液を-70℃に冷却し、そこへ臭素10.5ml (32.6g、204mmol)をシリンジで、ゆっくり加えた。この溶液を-70℃に保ち、2時間攪拌した。その後、室温まで昇温し、1回につき、10%希塩酸100mlを加えて、3回洗浄した。洗浄後得られる有機層を、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させ、エバポレーターを使用して溶媒を除去した。橙色のオイルが残った。この橙色のオイルをシリカゲルカラム（ワコーゲルC-100）を通し、ヘキサンで展開し、留分の溶媒を除去することによって精製した。精製された無色のオイル18.4g (75.7mmol)を得た。その<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶媒)のデータを以下に示す。

δ 1.32 (s, 9H)、2.19 (s, 3H)、6.98 (s, 1H)、7.11 (s, 1H)

この<sup>1</sup>H-NMRデータから、得られた無色のオイルを1ーブロモー3ーtertーブチルー5ーメチルー2ーフェノールと同定した。収率は、62%であった。

(1-2) 1ーブロモー3ーtertーブチルー2ーメトキシー5ーメチルベンゼンの合成

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた100ml 4つ口フラスコ中で、上記(1-1)で合成した1ーブロモー3ーtertーブチルー5ーメチルー2ーフェノール13.9g (57.2mmol)をアセトニトリル40mlに溶かし、続いて水酸化カリウム3.8g (67.9mmol)を加えた。さらに、ヨウ化メチル17.8ml (40.6g、286mmol)をシリンジでゆっくり加え、12時間攪拌を続けた。その後、エバポレーターで溶媒を除去し、残さにヘキサン40mlを加え、ヘキサン可溶分を抽出した。抽出は3回繰り返した。抽出分から溶媒を除去し、淡黄色のオイル13.8g (53.7mmol)を得た。その<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶媒)のデータを以下に示す。

δ 1.31 (s, 9H)、2.20 (s, 3H)、3.81 (s, 3H)、7.02 (s, 1H)、7.18 (s, 1H)

この  $^1\text{H-NMR}$  データから、得られた淡黄色のオイルを 1-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルベンゼンと同定した。収率は、94%であった。

5 (1-3) 2-シクロペンタジエニル-2-(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) プロパンの合成

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた 100 ml 4 口フラスコ中で、上記 (1-2) で合成した 1-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルベンゼン 4.61 g (17.9 mmol) を乾燥ジエチルエーテル 10 ml に溶かし、 $-70^\circ\text{C}$  に冷却した。そこへ、 $n\text{-BuLi}$  18.0 mmol (1.62 mol/l リットル濃度の  $n\text{-BuLi}$ /ヘキサン溶液 11.1 ml) をゆっくり加え、 $-70^\circ\text{C}$  で 2 時間攪拌を続けた。さらに、この反応液に、ジエチルエーテル 10 ml に 6,6-ジメチルフルベン 1.91 g (18.0 mmol) を溶かした溶液を加え、その後、ゆっくり室温まで昇温した。続いて、5 wt% 希塩酸を 25 ml 加えた。この反応溶液にヘキサン 30 ml を加え、ヘキサン可溶分を抽出した。この抽出は 3 回繰り返した。抽出分を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、エバポレーターで溶媒を除去した。黄色のオイルが残った。この黄色のオイルをシリカゲルカラム (ワコーゲル C-100) を通し、ヘキサンで展開し、留分の溶媒を除去することによって精製した。精製された淡黄色のオイル 3.0 g を得た。その  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  溶媒) のデータを以下に示す。

20  $\delta$  1.48 (s, 9H)、1.71 (s, 6H)、2.26 (s, 3H)、3.26 (s, 3H)、6.07~6.62 (m, 5H)、7.22~7.28 (m, 2H)

この  $^1\text{H-NMR}$  データから、得られた黄色のオイルを 2-シクロペンタジエニル-2-(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) プロパンと同定した。収率は、60%であった。

(1-4) : 2-(シクロペンタジエニル) (リチウム) -2-(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) プロパンと推定される白色固体の合成

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた 50 ml 4 口フラスコ中で、上記 (1-3)



で合成した、2-シクロペンタジエニル-2-(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)プロパン0.28g(0.99mmol)をヘキサン20mlに溶かし、-70℃に冷却した。そこへ、<sup>n</sup>BuLi 1.09mol(1.62mol/リットル濃度の<sup>n</sup>BuLi/ヘキサン溶液0.67ml)をゆっくり加えた。その後、ゆっくり室温まで昇温した。白色の固体が析出した。これを濾過し、1回につきヘキサン10mlを用いて3回洗浄し、減圧乾燥し、白色固体である2-(シクロペンタジエニル)(リチウム)-2-(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)プロパンと推定される白色固体0.28gを得た。収率は、97%であった。

- 10 (1-5) イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライドの合成

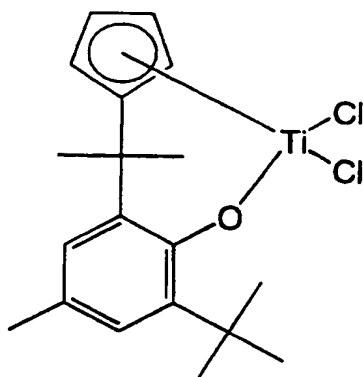
窒素雰囲気下、攪拌機を備えた50ml 4つ口フラスコ中で、上記(1-4)で合成した、2-(シクロペンタジエニル)(リチウム)-2-(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)プロパンと推定される白色固体0.20g(2.3mmol)をヘキサン10mlに加え、-70℃に冷却した。そこへ、TiCl<sub>4</sub> 0.077ml(0.13g、0.70mmol)を、シリンジでゆっくり加えた。その後、ゆっくり室温まで昇温した。溶液が、茶褐色に変化し、暗橙色の固体が析出した。

これを濾過して、溶液と固体とに分け、固体から1回につきヘキサン10mlで、飽和炭化水素溶媒であるヘキサンに可溶な成分を3回抽出した。これらのヘキサン溶液をまとめ、10mlまで濃縮し、その濃縮液を-20℃で冷却、12時間静置した。黄色の固体が析出した。これを濾過し、減圧乾燥した。この黄色の固体の<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶媒)のデータを以下に示す。

δ 1.33(s, 9H)、1.51(s, 6H)、2.30(s, 3H)、  
25 6.06(t, 2H)、6.92(t, 2H)、6.99(s, 1H)、7.19(s, 1H)

この<sup>1</sup>H-NMRデータから、得られた黄色の固体を下記構造式のイソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライドと同定した。収率は、34%であった。

5



## (2) 重合

内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換  
 10 後溶媒としてトルエン 1 リットル、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 20  
 ml 仕込み、反応器を 80℃ まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 12 kg/  
 cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニ  
 ウム 0.5 mmol を投入し、続いて上記の (1) で合成したイソプロピリデン  
 (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキ  
 15 シ) チタニウムジクロライド 2.0  $\mu$ mol を投入し、続いてトリフェニルメチ  
 ルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 6.0  $\mu$ mol を投入した。  
 80℃ に温度を調節しながら、30 分間重合を行った。

重合の結果、SCB = 22.8、 $[\eta] = 1.13$ 、分子量 (Mw) = 640  
 00、分子量分布 (Mw/Mn) = 2.0、融点が 96.1℃ であるエチレン-  
 20 ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 mol あたり、1 時間当たり、 $4.0 \times 10^7$  g 製造した。

## 実施例 2

### (1) 重合

内容積 0.4 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで  
 25 置換後、溶媒としてトルエン 195 ml、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を  
 5 ml 仕込み、反応器を 60℃ まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 6 kg/  
 cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニ  
 ウム 0.25 mmol を投入し、続いて実施例 (1) で合成したイソプロピリデン  
 (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキ

シ) チタニウムジクロライド  $1.0 \mu\text{mol}$  を投入し、さらにトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート  $3.0 \mu\text{mol}$  を投入した。  
60℃に温度を調節しながら、30分間重合を行った。

重合の結果、SCB = 32.8、 $[\eta] = 0.98$ 、分子量 ( $M_w$ ) = 95000、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 2.8、融点が110.5℃であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を、チタニウム1molあたり、1時間当たり、 $4.0 \times 10^7$  g 製造した。

### 実施例3

#### (1) 重合

10 内容積0.4リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてトルエン195ml、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1を5ml仕込み、反応器を60℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を6kg/cm<sup>2</sup>に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリエチルアルミニウム0.25mmolを投入し、続いて実施例(1)で合成したイソプロピリデン  
15 (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド  $1.0 \mu\text{mol}$  を投入し、さらにトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート  $3.0 \mu\text{mol}$  を投入した。  
60℃に温度を調節しながら、60分間重合を行った。

重合の結果、SCB = 18.0、 $[\eta] = 1.20$ 、融点が120.8℃であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を、チタニウム1molあたり、1時間当たり、 $9.9 \times 10^5$  g 製造した。

### 実施例4

#### (1) 重合

内容積0.4リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで  
25 置換後、溶媒としてトルエン170ml、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1を30ml仕込み、反応器を60℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を6kg/cm<sup>2</sup>に調節しながらフィードし、系内が安定した後、メチルアルミノキサン (東ソーアクゾ社製 MMAO-3A) をそのアルミニウム原子の量にして5.0mmolを投入し、続いて実施例(1)で合成したイソプロピリデン (シクロ

ペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド  $1.0 \mu\text{mol}$  を投入した。60℃に温度を調節しながら、60分間重合を行った。

重合の結果、SCB=28.6、融点が82.3℃であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を、チタニウム  $1\text{mol}$  あたり、1時間当たり、 $7.7 \times 10^5 \text{ g}$  製造した。

#### 実施例 5

##### (1) 重合

内容積0.4リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてトルエン  $170\text{ml}$ 、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1を  $30\text{ml}$  仕込み、反応器を60℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を  $6\text{ kg/cm}^2$  に調節しながらフィードし、系内が安定した後、メチルアルミノキサン (東ソーアクゾ社製 MMAO-3A) をそのアルミニウム原子の量にして  $0.5\text{ mmol}$  を投入し、続いて実施例(1)で合成したイソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド  $1.0 \mu\text{mol}$  とメチルアルミノキサンをそのアルミニウム原子の量にして  $0.5\text{ mmol}$  を予め予備接触させた後、オートクレーブへ投入した。60℃に温度を調節しながら、60分間重合を行った。

重合の結果、SCB=32.4、 $[\eta]=1.99$ 、融点が82.0℃であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を、チタニウム  $1\text{mol}$  あたり、1時間当たり、 $5.5 \times 10^5 \text{ g}$  製造した。

#### 実施例 6

##### (1) 遷移金属錯体の合成

##### (1-1) 1-ブromo-2-メトキシベンゼンの合成

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた  $50\text{ml}$  4つ口フラスコ中で、1-ブromo-2-フェノール  $1.03\text{ g}$  ( $5.92\text{ mmol}$ ) をアセトニトリル  $20\text{ml}$  に溶かし、続いて水酸化カリウム  $0.51\text{ g}$  ( $9.07\text{ mmol}$ ) を加えた。さらに、ヨウ化メチル  $1.90\text{ml}$  ( $4.33\text{ g}$ 、 $30.5\text{ mmol}$ ) をシリンジでゆっくり加え、12時間攪拌を続けた。その後、エバポレーターで溶媒を除去し、残

さにヘキサン20mlを加え、ヘキサン可溶分を抽出した。抽出は3回繰り返した。抽出分から溶媒を除去し、淡黄色のオイル0.97gを得た。収率は、89%であった。その<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶媒) のデータを以下に示す。

δ 3.89 (s, 3H)、6.7~7.7 (m, 4H)

- 5 この<sup>1</sup>H-NMRデータから、得られた淡黄色のオイルを1-ブロモ-2-メトキシベンゼンと同定した。

(1-2) 2-(シクロペンタジエニル)-(リチウム)-2-(2-メトキシフェニル)プロパンの合成

- 窒素雰囲気下、攪拌機を備えた100ml 4つ口フラスコ中で、上記(1-1)で合成した、1-ブロモ-2-メトキシベンゼン4.50g (24.1 mmol)を乾燥ジエチルエーテル20mlに溶かし、-70℃に冷却し、そこへ、<sup>n</sup>BuLi 24.0mmol (1.62mmol/リットル濃度の<sup>n</sup>BuLi/ヘキサン溶液14.8ml)をゆっくり加え、-70℃で2時間攪拌を続けた。さらに、この反応液に、ジエチルエーテル10mlに溶かした6,6-ジメチルフルベン2.64g (24.9mmol)を加え、その後、ゆっくり室温まで昇温した。白色の固体が析出したのでこれを濾過した。この白色固体を、1回につきヘキサン10mlを用いて3回洗浄し、減圧乾燥した。白色粉末4.0gを得た。
- 10  
15

- この白色粉末の少量を希塩酸で加水分解し、得られらた有機物の<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 溶媒) データは以下のとおりであった。
- 20

δ 1.66 (s, 3H)、1.75 (s, 3H)、3.26 (s, 3H)、5.9~7.5 (m, 9H)

- この<sup>1</sup>H-NMRデータから、加水分解して得られた有機物を2-シクロペンタジエニル-2-(1-メトキシフェニル)プロパンと同定し、従って、白色粉末を2-(シクロペンタジエニル)-(リチウム)-2-(2-メトキシフェニル)プロパンと推定した。収率は75%であった。
- 25

(1-3) イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタニウムジクロライドの合成

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた50ml 4つ口フラスコ中で、上記(1-2)

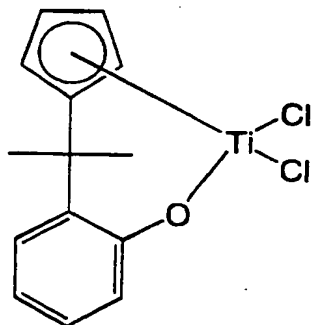
で合成した、2-(シクロペンタジエニル)(リチウム)-2-(2-メトキシ  
 フェニル)プロパンと推定された白色粉末0.20g(0.92mmol)をヘ  
 キサン15mlに加え、-70℃に冷却し、そこへ、TiCl<sub>4</sub> 0.10ml  
 (0.17g、0.91mmol)をヘキサン5mlに溶かした溶液を、シリ  
 5 ンジでゆっくり加えた。その後、ゆっくり室温まで昇温した。溶液が茶色に変化  
 し、褐色の固体が析出した。これを濾過して、溶液と固体とに分け、固体から1  
 回につきヘキサン10mlで、飽和炭化水素溶媒であるヘキサンに可溶な成分を  
 3回抽出した。これらのヘキサン溶液をまとめ、10mlまで濃縮し、その濃縮  
 液を-20℃で冷却、12時間静置した。黄色の固体が析出した。これを濾過し、  
 10 減圧乾燥し、0.10gの黄色の固体を得た。この黄色の固体の <sup>1</sup>H-NMR  
 (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶媒)のデータを以下に示す。

δ 1.62 (s, 6H)、6.17 (t, 2H)、6.80 (d, 1H)、  
 7.00 (t, 2H)、7.20 (t, 1H)、7.21 (t, 1H)、7.5  
 8 (d, 1H)

15 さらに、<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶媒)のデータを以下に示す。

δ 29.8, 37.3, 114.9, 119.8, 122.4, 125.6,  
 126.7, 127.8, 136.5, 143.8, 162.7

この <sup>1</sup>H-NMRデータ及び<sup>13</sup>C-NMRデータから、得られた黄色の固体を  
 下記構造式のイソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チ  
 20 タニウムジクロライドと同定した。



(2) 重合

- 内容積 0.4 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてトルエン 195 ml、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 5 ml 仕込み、反応器を 60°C まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 6 kg/cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 0.25 mmol を投入し、続いて上記の (1) で合成したイソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 2.0  $\mu$ mol を投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 6.0  $\mu$ mol を投入した。60°C に温度を調節しながら、60 分間重合を行った。
- 10 重合の結果、SCB = 28.1、 $[\eta] = 1.08$  であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 mol あたり、1 時間当たり、 $1.8 \times 10^6$  g 製造した。

#### 実施例 7

##### (1) 重合

- 15 内容積 0.4 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてトルエン 195 ml、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 5 ml 仕込み、反応器を 60°C まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 6 kg/cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 0.15 mmol を投入し、続いて実施例 6 (1) で合成したイソプロピリ
- 20 デン (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 2.0  $\mu$ mol とトリイソブチルアルミニウム 0.1 mmol を予め予備接触させた後、オートクレーブへ投入した。60°C に温度を調節しながら、60 分間重合を行った。

- 重合の結果、SCB = 29.0 であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チ
- 25 タニウム 1 mol あたり、1 時間当たり、 $3.3 \times 10^6$  g 製造した。

#### 実施例 8

##### (1) 重合

内容積 0.4 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてトルエン 170 ml、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を

30 ml 仕込み、反応器を60℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を30 kg/cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、メチルアルミノキサン（東ソーアクゾ社製 MMAO-3A）をそのアルミニウム原子の量にして2.0 mmolを投入し、続いて実施例6（1）で合成したイソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタニウムジクロライド2.0 μmolを投入した。60℃に温度を調節しながら、20分間重合を行った。

重合の結果、SCB=7.0、融点が123.7℃であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を、チタニウム1 molあたり、1時間あたり、 $2.3 \times 10^5$  g製造した。

#### 10 比較例1

##### （1）重合

内容積400 mlの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてトルエン170 ml、 $\alpha$ -オレフィンとして、ヘキセン-1を30 ml 仕込み、反応器を80℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を6 kg/cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリエチルアルミニウム0.25 mmolを投入し、続いてWO 87/02370号公報及び特開平5-230133号公報に記載の方法により合成した2,2'-チオビス（6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）チタニウムジクロライド5.0 μmolを投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート15.0 μmolを投入した。80℃に温度を調節しながら60分間重合を行った。

重合の結果、SCB=26.1、 $[\eta] = 3.78$ 、融点が116.8℃であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を、チタニウム1 molあたり、 $2.9 \times 10^4$  g製造した。

#### 25 実施例9

1,5-ジメチル-3-(1-シクロペンタジエニル-1-メチル-エチル)-2-メトキシベンゼンの合成

2-ブロモ-4,6-ジメチルアニソール（10.32 g）の無水エーテル溶



- 液 (100 ml) に、 $-78^{\circ}\text{C}$  で  $n$ -ブチルリチウムの 1.69 M ヘキサン溶液 (56.8 ml) を滴下し、その後 2 時間かけて室温まで昇温させ、得られた黄色溶液を  $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却した。該溶液に 5-イソプロピリデン-シクロペンタ-1,3-ジエン (5.87 ml) を滴下し、12 時間かけて室温に昇温させ、更に室温で 1 時間攪拌した。

反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加えた後、水層と有機層とを分けた。トルエンを用いて該水層からトルエン可溶分を抽出した後、上記有機層とトルエン溶液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。

- 10 前記有機溶液から溶媒を減圧下に留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで処理し、黄色オイル状の 1,5-ジメチル-3-(1-シクロペンタジエニル-1-メチル-エチル)-2-メトキシベンゼンを異性体の混合物として取得した (2.56 g、収率 22%)。

- 15  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.58 (s, 6H), 2.22 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.81–2.97 (2H, 2.81:m; 2.97:m), 3.26–3.29 (3H, 3.26:m; 3.29:m), 6.08–6.48 (m, 3H), 6.86 (d, 1H,  $J=1\text{ Hz}$ ), 6.87 (d, 1H,  $J=1\text{ Hz}$ )

20

マススペクトル (EI, m/e) 242, 227, 211, 196, 177, 162, 149, 136, 119, 105, 91, 81, 65

#### 実施例 10

- 25 イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3,5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロリドの合成

1,5-ジメチル-3-(1-シクロペンタジエニル-1-メチル-エチル)-2-メトキシベンゼン (0.727 g) のヘキサン溶液 (10 mL) に、 $0^{\circ}\text{C}$

- でn-ブチルリチウムの1.69Mヘキサン溶液(1.95mL)を滴下し、室温まで昇温させ12時間攪拌した。得られた混合物に、遮光下に-50℃で四塩化チタン(0.33mL)を加え、2時間かけて室温まで昇温させ、更に室温で12時間攪拌した。得られたスラリーをろ過し、濾液を濃縮して粗生成物を得た。
- 5 これをヘキサンから再結晶し、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロリドのオレンジ色結晶を得た(0.15g、収率14%)。

- $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  0.99 (s, 6H), 2.18 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 5.46 (t, 2H,  $J=3\text{Hz}$ ), 6.30 (t, 2H, 3Hz), 6.65 (d, 1H,  $J=2\text{Hz}$ ), 6.95 (d, 1H,  $J=2\text{Hz}$ )
- 10

#### 実施例 11

- 15 1-フェニル-3-(1-シクロペンタジエニル-1-メチル-エチル)-2-メトキシベンゼンの合成

- 2-ブロモ-6-フェニルアニソール(14.00g)の無水エーテル溶液(100mL)に、-78℃でn-ブチルリチウムの1.69Mヘキサン溶液(63.9mL)を滴下し、その後2時間かけて室温に昇温させ、得られた黄色溶液を-78℃に冷却した。該溶液に5-イソプロピリデン-シクロペンタ-1,3-ジエン(6.51mL)を滴下し、12時間かけて室温に昇温させた後、更に室温で1時間攪拌した。
- 20

- 反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とを分けた。トルエンを用いて該水層からトルエン可溶分を抽出した後、前記有機層とトルエン溶液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。
- 25

前記有機溶液から溶媒を減圧下に留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで処理し、黄色オイル状の1-フェニル-3-(1-シクロペンタ

ジエニル-1-メチル-エチル)-2-メトキシベンゼンを異性体の混合物として取得した(6.60 g、収率43%)。

$^1\text{H}$ NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  1.66 (s, 6H), 2.82-2.96 (m, 5H), 6.07-6.45 (m, 3H), 7.05-7.60 (m, 8H)

マスペクトル (EI, m/e) 290, 275, 260, 210, 183, 165, 152, 115, 91, 77

### 実施例 12

10 イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロリドの合成

1-フェニル-3-(1-シクロペンタジエニル-1-メチル-エチル)-2-メトキシベンゼン(1.45 g)のヘキサン溶液(20 mL)に、0℃でn-ブチルリチウムの1.69 Mヘキサン溶液(3.08 mL)を滴下し、室温まで昇温させ12時間攪拌した。得られた混合物に、遮光下に-50℃で四塩化チタン(0.55 mL)を加え、室温まで昇温させ12時間攪拌した。得られたスラリーをろ過し、濾液を濃縮し、粗生成物を得た。これをヘキサンから再結晶して、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロリドのオレンジ色結晶を得た(0.46 g、収率23%)。

$^1\text{H}$  NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  1.20 (s, 6H), 5.39 (t, 2H, J=3 Hz), 6.26 (t, 2H, J=3 Hz), 7.00-7.20 (m, 5H), 7.26 (dd, 1H, J=2 and 8 Hz), 7.40 (t, 1H, J=8 Hz), 7.75 (dd, 1H, 2 and 8 Hz)

### 実施例 13

1-tert-ブチル-3-[1-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)-1-メチル-エチル]-2-メトキシ-5-メチルベンゼンの合成

- 2-ブロモ-6-tert-ブチル-4-メチルアニソール (3.86 g) の無水エーテル溶液 (30 ml) に、-78℃でn-ブチルリチウムの1.69 Mヘキサン溶液 (17.8 ml) を滴下し、その後2時間かけて室温に昇温させた。
- 5 得られた黄色溶液を、-78℃に冷却し、該溶液に2-tert-ブチル-5-イソプロピリデン-シクロペンタ-1,3-ジエン (2.43 g) の無水エーテル溶液 (10 ml) を滴下し、12時間かけて室温に昇温させ、更に室温で1時間攪拌した。

- 反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とを分けた。トル
- 10 エンを用いて該水層からトルエン可溶分を抽出した後、前記有機層とトルエン溶液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。

- 前記有機溶液から溶媒を減圧下に留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで処理し、黄色オイル状の1-tert-ブチル-3-[1-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)-1-メチル-エチル]-2-メトキシ-5-メチルベンゼンを異性体の混合物として取得した (1.80 g、収率35%)。
- 15

- <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 1.06-1.19 (m, 15H), 1.37-1.38 (9H; 1.37: s; 1.38: s), 2.31 (s, 3H), 2.76-2.90 (2H; 2.76: m; 2.90: m), 3.24-3.26 (3H; 3.24: s; 3.26: s), 5.72-6.26 (m, 2H), 7.06 (d, 1H, J=1 Hz), 7.10 (d, 1H, J=1 Hz)
- 20

#### 25 実施例 14

イソプロピリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロリドの合成

1-tert-ブチル-3-[1-(3-tert-ブチルシクロペンタジエ

ニル) - 1 - メチルーエチル] - 2 - メトキシ - 5 - メチルベンゼン (0. 2 0  
2 g) のヘキサン溶液 (3 mL) に、0 °C で *n* - ブチルリチウムの 1. 6 3 M ヘ  
キサン溶液 (0. 5 5 mL) を滴下し、室温まで昇温させ 1 2 時間攪拌した。得  
5 られた混合物に、遮光下に - 5 0 °C で四塩化チタン (0. 0 6 6 mL) を加え、  
2 時間かけて室温まで昇温させ、更に室温で 1 2 時間攪拌した。得られたスラリ  
ーをろ過し、濾液を濃縮し、粗生成物を得た。これをヘキサンから再結晶し、イ  
ソプロピリデン (3 - *t e r t* - ブチルシクロペンタジエニル) (3 - *t e r t* -  
ブチルー 5 - メチルー 2 - フェノキシ) チタニウムジクロリドのオレンジ色結  
晶を得た (0. 0 4 0 g、収率 1 5 %)。

10

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub> D<sub>6</sub>) δ 1. 2 7 (s, 3 H), 1. 3 5 (s, 9 H),  
1. 4 0 (s, 3 H), 1. 6 4 (s, 9 H), 2. 2 7 (s, 3 H), 5. 0  
1 (t, 1 H, J = 3 H z), 6. 4 1 (t, 1 H, J = 3 H z), 6. 5 2  
(t, 1 H, J = 3 H z), 7. 1 1 (d, 1 H, J = 2 H z), 7. 1 4 (d,  
15 1 H, J = 2 H z)

#### 実施例 1 5

1 - *t e r t* - ブチルー 3 - [1 - (3 - メチルシクロペンタジエニル) - 1  
- メチルーエチル] - 2 - メトキシ - 5 - メチルベンゼンの合成

20

窒素雰囲気下に、2 - ブロモ - 6 - *t e r t* - ブチルー 4 - メチルアニソール  
(2 0. 9 7 g) の無水エーテル溶液 (3 0 0 mL) に、- 7 8 °C で *n* - ブチル  
リチウムの 1. 6 9 M ヘキサン溶液 (1 0 0 mL) を滴下し、その後 1 時間かけ  
て室温に昇温させ、得られた黄色溶液を - 7 8 °C に冷却した。該溶液に 2 - メチ  
25 ルー 5 - イソプロピリデン - シクロペンター 1, 3 - ジエン (9. 7 8 g) の無  
水エーテル溶液 (2 0 mL) を滴下し、1 2 時間かけて室温に昇温させ、更に室  
温で 1 時間攪拌した。

反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とを分けた。トル  
エンを用いて該水層からトルエン可溶分を抽出した後、前記有機層とトルエン溶

液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。

前記有機溶液から溶媒を減圧下に留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで処理し、黄色オイル状の 1-tert-ブチル-3-[1-(3-  
5-メチルシクロペンタジエニル)-1-メチル-エチル]-2-メトキシ-5-メチルベンゼンを異性体の混合物として取得した (3.27 g、収率 13%)。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 1.37-1.39 (9H; 1.37: s; 1.38: s; 1.39: s), 1.59-1.61 (6H; 1.56: s; 1.60: s; 1.61: s), 1.98 (m, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.70-2.84 (m, 2H), 3.30-3.35 (3H; 3.30: s; 3.31: s; 3.35: s), 5.75-6.19 (m, 2H), 7.02-7.08 (m, 2H)

15 マススペクトル (EI, m/e) 298, 283, 267, 241, 227, 219, 189, 179, 161, 147, 121, 105, 91, 57

### 実施例 16

20 イソプロピリデン (3-メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロリドの合成

1-tert-ブチル-3-[1-(3-メチルシクロペンタジエニル)-1-メチル-エチル]-2-メトキシ-5-メチルベンゼン (0.298 g) のヘキサン溶液 (10 mL) に、0℃でn-ブチルリチウムの 1.56 Mヘキサン溶液 (0.96 mL) を滴下し、室温まで昇温させ 12 時間攪拌した。得られた混合物に、遮光下に -50℃で四塩化チタン (0.11 mL) を加え、3 時間かけて室温まで昇温させ、更に室温で 12 時間攪拌した。得られたスラリーをろ過し、濾液を濃縮して、イソプロピリデン (3-メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロリドのオレ

ンジ色オイルを得た (0.10 g、収率 25%)。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  1.38 (s, 3H), 1.41 (s, 3H), 1.68 (s, 9H), 2.24 (s, 3H), 2.27 (s, 3H), 5.34  
5 (t, 1H,  $J=3\text{Hz}$ ), 5.72 (t, 1H,  $J=3\text{Hz}$ ), 6.23 (t, 1H,  $J=3\text{Hz}$ ), 7.13 (d, 1H,  $J=1\text{Hz}$ ), 7.14 (d, 1H,  $J=1\text{Hz}$ )

### 実施例 17

10 1-tert-ブチルジメチルシリル-3-(1-シクロペンタジエニル-1-メチル-エチル)-2-メトキシ-5-メチルベンゼンの合成

窒素雰囲気下に、2-ブロモ-6-tert-ブチルジメチルシリル-4-メチルアニソール (6.00 g) の無水エーテル溶液 (80 ml) に、 $-78^\circ\text{C}$  で  
15 n-ブチルリチウムの 1.60 M ヘキサン溶液 (24.0 ml) を滴下し、その後 2 時間かけて室温に昇温させ、得られた黄色溶液を  $-78^\circ\text{C}$  に冷却した。該溶液に 5-イソプロピリデン-シクロペンタ-1,3-ジエン (2.43 g) の無水エーテル溶液 (10 ml) を滴下し、12 時間かけて室温に昇温させ、更に室温で 1 時間攪拌した。

20 反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とを分けた。トルエンを用いて該水層からトルエン可溶分を抽出した後、前記有機層とトルエン溶液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。

前記有機溶液から溶媒を減圧下に留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで処理し、黄色オイル状の 1-tert-ブチルジメチルシリル-3-(1-シクロペンタジエニル-1-メチル-エチル)-2-メトキシ-5-メチルベンゼンを異性体の混合物として取得した (2.80 g、収率 43%)。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.30 (s, 6H), 0.79 (s, 9H),

1. 61 (s, 3H), 1. 62 (s, 3H), 2. 31 (s, 3H), 2. 80 (d, 1H, J=2Hz), 2. 95 (d, 1H, J=2Hz), 3. 19 (s, 3H), 6. 10-6. 40 (m, 3H), 7. 09 (d, 1H, J=2Hz), 7. 19 (d, 1H, J=2Hz)

5

### 実施例 18

イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロリドの合成

- 10 1-tert-ブチルジメチルシリル-3-(1-シクロペンタジエニル-1-メチル-エチル)-2-メトキシ-5-メチルベンゼン (1. 25 g) のヘキサン溶液 (30 mL) に、0℃でn-ブチルリチウムの1. 69 Mヘキサン溶液 (3. 25 mL) を滴下し、室温まで昇温させ12時間攪拌した。得られた混合物に、遮光下に-50℃で四塩化チタン (0. 41 mL) を加え、3時間かけて
- 15 室温まで昇温させ、更に室温で12時間攪拌した。得られたスラリーをろ過し、濾液を濃縮し、粗生成物を得た。これをヘキサンから再結晶させて、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロリドのオレンジ色結晶を得た (0. 40 g、収率26%)。

20

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 0. 65 (s, 6H), 1. 10 (s, 9H), 1. 23 (s, 6H), 2. 25 (s, 3H), 5. 56 (t, 2H, J=3Hz), 6. 31 (t, 2H, J=3Hz), 7. 20 (d, 1H, J=2Hz), 7. 28 (d, 1H, J=2Hz)

25

### 実施例 20

イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-t-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライドの合成



実施例 1 の (1-4) と同様にして得た白色固体 (0.51 g、1.7 mmol) のヘキサン溶液 (25 ml) に、 $-70^{\circ}\text{C}$  で四塩化チタン (0.18 ml、1.6 mmol) を加えた。

その後、3 時間かけて室温まで昇温し、更に室温で 12 時間攪拌した。溶液が茶  
5 褐色に着色し、暗橙色の固体が析出した。

反応混合物を濾過して固体を取り出し、ヘキサン (120 ml) を用いて該固体からヘキサン可溶分を抽出した。得られたヘキサン溶液を合わせた後、30 ml まで濃縮し、 $-20^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、12 時間静置した。析出した黄色結晶を  
10 濾取し、これを減圧下に乾燥して黄色針状晶のイソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライドを得た (0.40 g、収率 64%)。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  1.33 (s, 9H), 1.51 (s, 6H),  
2.30 (s, 3H), 6.06 (t,  $J=2.7\text{ Hz}$ , 2H), 6.92 (t,  
15  $J=2.7\text{ Hz}$ , 2H), 6.99 (s, 1H), 7.19 (s, 1H)

マスペクトル (CI, m/e) 386

## 実施例 2 1

20 (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) クロロジメチルシランの合成

2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼン  
(3.40 g) のヘキサン溶液 (25 ml) 中に、 $-10^{\circ}\text{C}$  で、n-ブチルリチ  
25 ウムの 1.66 M ヘキサン溶液 (7.46 ml) を滴下し、 $-10^{\circ}\text{C}$  にて 30 分間攪拌した。

上で得られた混合物中にジクロロジメチルシラン (1.75 g) を 1 分間で滴下し、室温まで昇温後、2 時間攪拌し、その後減圧下に溶媒と余剰のジクロロジメチルシランを留去した。残さにヘキサン (10 ml) を加えて濾過し、濾液か

ら減圧下に溶媒を留去して、うすい黄色オイル（純度 80 %）として（2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）クロロジメチルシラン（3.50 g、収率 78 %）を得た。

- 5 マススペクトル(EI, m/e) 296, 281, 253, 245, 220, 205, 189, 161, 145, 128, 115, 93, 75, 41

## 実施例 2 2

- （2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）ジメチル  
10 （2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル）シランの合成

テトラメチルシクロペンタジエン（1.55 g）のテトラヒドロフラン溶液（50 ml）中に、-10℃にてn-ブチルリチウムの1.66 Mヘキサン溶液（7.87 ml）を滴下し、室温まで昇温し、3時間攪拌した後、-10℃に冷  
15 却した。

上で得た混合物中に、-10℃に冷却した（2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）クロロジメチルシラン（純度 80 %, 3.50 g）のテトラヒドロフラン溶液（25 ml）を1分間で滴下した。得られた混合物を室温まで昇温後、20時間攪拌した。

- 20 反応混合物に水（50 ml）を加え、水層と有機層とを分けた。該有機層を塩化アンモニウム飽和水溶液（50 ml）で洗浄し、溶媒を留去して、うすい黄色オイル（純度 58 %）として（2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）ジメチル（2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル）シラン（4.52 g、収率 72 %）を得た。

25

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.13 (s, 6H), 1.42 (s, 9H) 1.69 (s, 6H), 1.79 (s, 6H), 2.28 (s, 3H), 3.42 (s, 1H), 4.40 (dt, 2H,  $J=2, 2\text{ Hz}$ ), 5.28 (dq, 1H,  $J=2, 11\text{ Hz}$ ), 5.54 (dq, 1H,  $J=2, 17\text{ Hz}$ ), 5.

9.9 (ddt, 1H, J=2, 11, 17 Hz), 7.03 (d, 1H, J=2 Hz), 7.17 (d, 1H, J=2 Hz)

マススペクトル (EI, m/e) 382, 341, 261, 162, 121, 41

5

### 実施例 23

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)ジメチル  
(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)シランの合成

10 2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼン  
(33.98 g) のテトラヒドロフラン溶液 (500 ml) に、-78℃でn-  
ブチルリチウムの1.56 Mヘキサン溶液 (76.92 ml) を滴下し、1時間  
撹拌した。

ジクロロジメチルシラン (100.0 g) の-78℃のヘキサン溶液 (200  
15 ml) 中に、上で得た混合物を、温度を-20℃以下に保ちながら30分かけて  
滴下した。その後、混合物を2時間かけて室温に昇温し、更に1時間撹拌した後、  
減圧下に溶媒と余剰のジクロロジメチルシランを留去した。

得られた混合物をテトラヒドロフラン (200 ml) に溶解し、この溶液中に、  
テトラメチルシクロペンタジエン (14.67 g) のテトラヒドロフラン溶液  
20 (400 ml) とn-ブチルリチウムの1.56 Mヘキサン溶液 (76.92  
ml) から調製したテトラメチルシクロペンタジエニルリチウムの溶液を、-7  
8℃で30分間かけて滴下し、2時間かけて室温に昇温後、さらに12時間撹拌  
した。

次いで、反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とを分け  
25 た。ヘキサンを用いて該水層中のヘキサン可溶分を抽出した後、前記有機層と該  
ヘキサン溶液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナ  
トリウムで乾燥させた。

前記有機溶液から溶媒を留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマトグラフ  
ィー (溶媒：ヘキサン) で処理し、無色オイル状の (2-アリロキシ-3-tert

r t -ブチル-5-メチルフェニル) ジメチル (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) シランを取得した (24.4 g、収率53%)。

#### 実施例 2 4

- 5 (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) ジメチル (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) シランの合成

マグネシウム (0.80 g)、ヨウ素 (0.05 g) 及びテトラヒドロフラン (200 ml) の混合物中に、室温にて2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼン (0.10 g) を加え、50℃にて1時間攪拌した。

上で得た混合物中に、2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼン (8.10 g) とジクロロジメチルシラン (10.9 g) とを含有するトルエン溶液 (20 ml) を、60℃にて6時間かけて滴下し、更に  
15 1時間攪拌した。

得られた混合物から減圧下に溶媒と余剰のジクロロジメチルシランを留去し、残さにテトラヒドロフラン (100 ml) を加え、-78℃に冷却した。得られた混合物中に、-78℃でテトラメチルシクロペンタジエリチウム (3.71 g) のテトラヒドロフラン懸濁液 (100 ml) を5分間で加え、2時間かけて  
20 室温まで昇温し、更に15時間攪拌した。

反応混合物に水 (100 ml) を加え、水層と有機層とを分けた。該有機層から溶媒を留去して、うすい黄色オイル (純度45%) として (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) ジメチル (テトラメチルシクロペンタジエニル) シラン (9.70 g、収率39%) を得た。

25

#### 実施例 2 5

ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライドの合成

- (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)ジメチル  
(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)シラン (0.96 g)  
とトリエチルアミン (0.70 ml) とを含有するクロロベンゼン溶液 (10  
5 ml) に、-78℃で、n-ブチルリチウムの1.56 Mヘキサン溶液 (1.6

得られた混合物を-78℃に冷却し、四塩化チタニウム (0.276 ml) の  
クロロベンゼン溶液 (3 ml) を加えた。得られた混合物を、遮光下に室温まで  
3時間かけて昇温し、1時間攪拌後、更に1時間かけて120℃まで昇温し、3  
5時間攪拌した。

- 10 反応混合物を濾過し、濾液から溶媒を留去して赤褐色固体を得た。この固体を  
ヘキサン-トルエン混合溶媒より再結晶して、ジメチルシリル (テトラメチルシ  
クロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)  
チタニウムジクロライドの赤色針状結晶 (0.58 g、収率50%) を得た。

## 15 実施例 26

ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル  
ル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライドの合成

- (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)ジメチル  
20 (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)シラン (0.28 g)  
のトルエン溶液 (8 ml) 中に、-78℃にて、n-ブチルリチウムの1.56  
Mヘキサン溶液 (0.70 ml) を滴下し、次いで、2時間かけて室温まで昇温  
し、更に12時間攪拌した。

- 得られた混合物を-78℃に冷却し、四塩化チタニウム (0.080 ml) の  
25 クロロベンゼン溶液 (2 ml) を加えた。得られた混合物を、遮光下に3時間か  
けて室温まで昇温し、1時間攪拌後、更に1時間かけて90℃まで昇温し、10  
時間攪拌した。

反応混合物を濾過し、濾液から溶媒を留去して赤褐色固体を得た。この固体を  
ヘキサン-トルエン混合溶媒より再結晶して、ジメチルシリル (テトラメチルシ

クロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライドの赤色針状結晶 (0.14 g、収率42%)を得た。

## 実施例27

- 5 (シクロペンタジエニル) (2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジメチルシランの合成

2-ブロモ-4, 6-ジメチルアニソール (6.45 g) のテトラヒドロフラン溶液 (100 ml) に、-78℃でn-ブチルリチウムの1.60 Mヘキサン  
10 溶液 (37.5 ml) を滴下し、その後2時間かけて室温に昇温した。

ジメチルジクロロシラン (19.36 g) の-78℃のヘキサン溶液 (200 ml) に、上で得られた混合物を10分かけて滴下した。次いで、2時間かけて室温に昇温し、更に1時間攪拌した後、減圧下に溶媒と余剰のジメチルジクロロシランを留去した。

- 15 得られた混合物をテトラヒドロフラン (300 ml) に溶解させ、この溶液中にシクロペンタジエニルナトリウムの2.0 Mテトラヒドロフラン溶液 (15.0 ml) を-78℃で滴下し、次いで2時間かけて室温に昇温した後、更に12時間攪拌した。

反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とを分けた。ヘキ  
20 サンを用いて該水層からヘキサン可溶分を抽出した後、前記有機層とヘキサン溶液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。

減圧下に前記有機溶液から溶媒を留去後、残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: ヘキサン) で処理し、無色オイル状の (シクロペンタジエニル) (2-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジメチルシラン (4.30 g、  
25 収率33%) を取得した。

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0.17 (s, 6H), 2.05 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 3.65~3.80 (m, 2H), 3.77 (s, 3

H), 5.98~6.45 (m, 3H), 7.12 (d, 1H,  $J=3\text{ Hz}$ ),  
7.22 (d, 1H,  $J=3\text{ Hz}$ )

## 実施例 28

- 5 (3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (シクロペンタジエニル) ジフェニルシランの合成

1-ブロモ-3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルベンゼン (7.72 g) のテトラヒドロフラン溶液 (200 ml) に、 $-78^{\circ}\text{C}$  で n-ブチルリチウムの 1.60 M ヘキサン溶液 (37.5 ml) を滴下し、その後 2 時間かけて室温に昇温した。

ジフェニルジクロロシラン (7.60 g) の  $-78^{\circ}\text{C}$  のヘキサン溶液 (200 ml) 中に、上で得られた混合物を 15 分かけて滴下した。次いで、2 時間かけて室温に昇温し、更に 1 時間攪拌した後、減圧下に溶媒を留去した。

- 15 得られた混合物をテトラヒドロフラン (300 ml) に溶解させ、この溶液中に、シクロペンタジエニルナトリウムの 2.0 M テトラヒドロフラン溶液 (15.0 ml) を  $-78^{\circ}\text{C}$  で滴下し、2 時間かけて室温に昇温後、更に 12 時間攪拌した。

- 反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とを分けた。ヘキサンを用いて該水層からヘキサン可溶分を抽出した後、前記有機層とヘキサン溶液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。

- 減圧下に前記有機溶液から溶媒を留去後、残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: ヘキサン) で処理し、無色オイル状の (3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (シクロペンタジエニル) ジフェニルシラン (3.59 g、収率 28%) を取得した。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.38 (s, 9H), 2.21 (s, 3H), 3.21 (s, 3H), 4.17 (d, 1H,  $J=6\text{ Hz}$ ), 4.60

(d, 1 H,  $J = 14 \text{ Hz}$ ), 6.35~6.78 (m, 3 H), 6.98 (d, 1 H,  $J = 2 \text{ Hz}$ ), 7.01 (d, 1 H,  $J = 2 \text{ Hz}$ ), 7.20~7.68 (m, 10 H)

5 マススペクトル (EI, m/e) 424, 359, 283, 183, 105

## 実施例 29

(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)ジメチル(メチルシクロペンタジエニル)シランの合成

10

1-ブロモ-3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルベンゼン (23.16 g) のテトラヒドロフラン溶液 (400 ml) に、 $-78^\circ\text{C}$  で n-ブチルリチウムの 1.60 M ヘキサン溶液 (112.5 ml) を滴下し、その後 2 時間かけて室温に昇温した。

15 ジメチルジクロロシラン (58.1 g) の  $-78^\circ\text{C}$  のヘキサン溶液 (200 ml) 中に、上で得られた混合物を 30 分かけて滴下した。次いで、2 時間かけて室温に昇温し、更に 1 時間攪拌した後、減圧下に溶媒と余剰のジクロロジメチルシランを留去した。

得られた混合物をテトラヒドロフラン (200 ml) に溶解し、この溶液中に、  
20 メチルシクロペンタジエン (7.21 g) のテトラヒドロフラン溶液 (400 ml) と n-ブチルリチウムの 1.60 M ヘキサン溶液 (57.69 ml) とから調製したメチルシクロペンタジエニルリチウムの溶液を  $-78^\circ\text{C}$  で滴下した。得られた混合物を 2 時間かけて室温に昇温した後、更に 12 時間攪拌した。

反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とを分けた。ヘキ  
25 サンを用いて該水層からヘキサン可溶分を抽出した後、前記有機層とヘキサン溶液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。

減圧下に前記有機溶液から溶媒を留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: ヘキサン) で処理し、無色オイル状の (3-tert-



ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) ジメチル (メチルシクロペンタジエニル) シラン (18.05 g) を異性体の混合物として収率64%で取得した。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.16-0.49 (6H; 0.16: s; 0.18: s; 0.48: s; 0.49: s), 1.39-1.42 (9H; 1.39: s; 1.42: s), 2.04-2.08 (3H; 2.04: s; 2.08: s), 2.31-2.32 (3H; 2.31: s; 2.32: s), 2.97-3.05 (m, 1H), 3.61-3.78 (3H; 3.61: s; 3.78: s), 5.98-6.73 (m, 3H), 6.82 (d, 1H, J=2 Hz), 7.20 (d, 1H, J=2 Hz)

### 実施例 30

(tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) ジメチルシランの合成

15

1-ブロモ-3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルベンゼン (23.16 g) のテトラヒドロフラン溶液 (400 ml) に、-78℃でn-ブチルリチウムの1.60Mヘキサン溶液 (112.5 ml) を滴下し、その後2時間かけて室温に昇温した。

20 ジメチルジクロロシラン (58.1 g) の-78℃のヘキサン溶液 (200 ml) 中に、上で得られた混合物を30分かけて滴下した。その後、混合物を2時間かけて室温に昇温し、更に1時間攪拌した後、減圧下に溶媒と余剰のジクロロジメチルシランを留去した。

得られた混合物をテトラヒドロフラン (200 ml) に溶解し、この溶液中に、  
25 tert-ブチルシクロペンタジエン (11.00 g) のテトラヒドロフラン溶液 (400 ml) とn-ブチルリチウムの1.60Mヘキサン溶液 (57.69 ml) とから調製したtert-ブチルシクロペンタジエニルリチウムの溶液を-78℃で30分間かけて滴下し、  
2時間かけて室温に昇温後、更に12時間攪拌した。

反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とを分けた。ヘキサンを用いて該水層からヘキサン可溶分を抽出した後、前記有機層とヘキサン溶液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。

- 5 減圧下に前記有機溶液から溶媒を留去後、残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：ヘキサン）で処理し、無色オイル状の（3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル）ジメチル（メチルシクロペンタジエニル）シラン（18.94 g）を異性体の混合物として収率59%で取得した。
- 10 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.08-0.43 (6H; 0.08:s; 0.13:s; 0.42:s; 0.43:s), 1.12-1.13 (9H; 1.12:s; 1.13:s), 1.33-1.36 (9H; 1.33:s; 1.36:s), 2.22-2.25 (3H; 2.22:s; 2.25:s), 2.97-3.61 (1H; 2.97:s; 3.61:s) 3.71 (3H, s), 5.99-6.70 (m, 3H), 7.05 (d, 1H, J=2 Hz), 7.13 (d, 1H, J=2 Hz)
- 15

### 実施例 31

- (3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (1H-イン  
20 デン-1-イル) ジメチルシランの合成

- 1-ブロモ-3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルベンゼン (23.16 g) のテトラヒドロフラン溶液 (400 ml) に、-78℃でn-ブチルリチウムの1.60 Mヘキサン溶液 (112.5 ml) を滴下し、その後2時  
25 間かけて室温に昇温した。

ジメチルジクロロシラン (58.10 g) の-78℃のヘキサン溶液 (200 ml) 中に、上で得られた混合物を30分かけて滴下した。その後、混合物を2時間かけて室温に昇温し、更に1時間攪拌した後、減圧下に溶媒と余剰のジクロロジメチルシランを留去した。

- 得られた混合物をテトラヒドロフラン (200 ml) に溶解し、この溶液中に、インデン (10.45 g) のテトラヒドロフラン溶液 (400 ml) と *n*-ブチルリチウムの 1.60 M ヘキサン溶液 (57.69 ml) とから調製したインデニルリチウムの溶液を、 $-78^{\circ}\text{C}$  で 15 時間かけて滴下し、2 時間かけて室温に昇温した後、更に 12 時間攪拌した。

反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とを分けた。ヘキサンを用いて、該水層中のヘキサン可溶分を抽出した後、前記有機層とヘキサン溶液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。

- 10 減圧下に前記有機溶液から溶媒を留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: ヘキサン) で処理し、無色オイル状の (3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (1H-インデン-1-イル) ジメチルシラン (23.63 g) を収率 75% で取得した。
- 15  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.03 (s, 3H), 0.14 (s, 3H), 1.44 (s, 9H), 2.29 (s, 3H), 3.45 (d, 1H,  $J=1\text{ Hz}$ ), 3.81 (s, 3H), 6.57 (dd, 1H,  $J=2, 5\text{ Hz}$ ), 6.89 (dd, 1H,  $J=2, 5\text{ Hz}$ ), 7.03 (d, 1H,  $J=2\text{ Hz}$ ), 7.20 (d, 1H,  $J=2\text{ Hz}$ ), 7.04~7.50 (m, 4H)

20

### 実施例 32

(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジメチルシランの合成

- 25 1-ブロモ-3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルベンゼン (7.72 g) のテトラヒドロフラン溶液 (100 ml) に、 $-78^{\circ}\text{C}$  で *n*-ブチルリチウムの 1.60 M ヘキサン溶液 (37.5 ml) を滴下し、その後 2 時間かけて室温に昇温し、更に 3 時間攪拌した。

ジクロロジメチルシラン (19.36 g) の  $-78^{\circ}\text{C}$  のヘキサン溶液 (100

m l) 溶液中に、上で得た混合物を10分かけて滴下した。2時間かけて室温に昇温し、更に1時間攪拌し、減圧下に溶媒と余剰のジクロロジメチルシランを留去した。

得られた混合物をテトラヒドロフラン (150 ml) に溶解させ、この溶液中  
5 にフルオレン (4.99 g) のテトラヒドロフラン溶液 (100 ml) と *n*-ブチルリチウムの1.60 Mヘキサン溶液 (18.25 ml) から調製したフルオレニルリチウムの溶液を $-78^{\circ}\text{C}$ で滴下し、2時間かけて室温に昇温した後、更に12時間攪拌した。。

次いで、反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とを分け  
10 た。ヘキサンを用いて該水層からヘキサン可溶分をヘキサンで抽出した後、前記の有機層とヘキサン溶液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。

減圧下に前記有機溶液から溶媒を留去した後、残さをテトラヒドロフラン-ヘキサン混合溶媒から再結晶して、無色結晶の (3-*tert*-ブチル-2-メト  
15 キシー-5-メチルフェニル) (9*H*-フルオレン-9-イル) ジメチルシラン (6.82 g) を収率57%で取得した。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.21 (s, 6H), 1.50 (s, 9H),  
2.33 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 4.40 (s, 1H), 6.9  
20 9 (d, 1H,  $J=2\text{ Hz}$ ), 7.29 (d, 1H,  $J=2\text{ Hz}$ ), 7.12~  
7.38 (m, 6H), 7.82 (d, 2H,  $J=8\text{ Hz}$ )

### 実施例 33

(3-*tert*-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (9*H*-フル  
25 オレン-9-イル) ジフェニルシランの合成

1-ブロモ-3-*t*-ブチル-2-メトキシ-5-メチルベンゼン (5.24 g) のテトラヒドロフラン溶液 (100 ml) に、 $-78^{\circ}\text{C}$ で *n*-ブチルリチウムの1.60 Mヘキサン溶液 (25.0 ml) を滴下し、その後2時間かけて室

温に昇温した。

ジフェニルジクロロシラン (5.06 g) の  $-78^{\circ}\text{C}$  のヘキサン溶液 (100 ml) 中に、上で得られた混合物を10分かけて滴下した。次いで、2時間かけて室温に昇温し、更に1時間攪拌した後、減圧下に溶媒を留去した。

- 5 得られた混合物をテトラヒドロフラン (150 ml) に溶解し、 $-78^{\circ}\text{C}$  でフルオレン (3.32 g) テトラヒドロフラン溶液 (100 ml) と *n*-ブチルリチウムの 1.60 M ヘキサン溶液 (12.5 ml) とから調製したフルオレニルリチウムの溶液を滴下し、2時間かけて室温に昇温した後、更に12時間攪拌した。

- 10 反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とに分けた。ヘキサンを用いて該水層からヘキサン可溶分を抽出した後、前記有機層とヘキサン溶液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。

- 減圧下に前記有機溶液から溶媒を留去した後、残さをペンタンから再結晶して  
15 無色結晶の (3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) (9H-フルオレン-9-イル) ジフェニルシラン (4.31 g、収率40%) を取得した。

- $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.46 (s, 9H), 2.23 (s, 3H),  
20 3.39 (s, 3H), 4.92 (s, 1H), 7.00 (dt, 2H,  $J=1$ , 7 Hz), 7.10 (d, 1H,  $J=1$  Hz), 7.14 (d, 4H,  $J=8$  Hz), 7.19 (d, 1H,  $J=1$  Hz), 7.21~7.30 (m, 10H), 7.52 (d, 2H,  $J=8$  Hz)

- 25 マススペクトル (EI, m/e) 524, 359, 282, 177, 165, 77

#### 実施例 34

(3-tert-ブチル-2-メトキシメチルオキシ-5-メチルフェニル) ジメチル (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) シランの合成

- 1-ブロモ-3-tert-ブチル-2-メトキシメチルオキシ-5-メチルベンゼン (11.48 g) のテトラヒドロフラン溶液 (300 ml) に、-78℃で、n-ブチルリチウムの1.60 Mヘキサン溶液 (25.0 ml) を滴下し、1時間5分間攪拌した。

ジメチルジクロロシラン (5.16 g) の-78℃のヘキサン溶液 (200 ml) 中に、上で得られた混合物を、-20℃以下の温度で30分かけて滴下した。その後、2時間かけて室温に昇温し、更に1時間攪拌した後、減圧下に溶媒を留去した。

- 10 得られた混合物をテトラヒドロフラン (200 ml) に溶解し、この溶液に、テトラメチルシクロペンタジエン (4.88 g) のテトラヒドロフラン溶液 (300 ml) と n-ブチルリチウムの1.60 Mヘキサン溶液 (25.0 ml) とから調製したテトラメチルシクロペンタジエニルリチウムの溶液を-78℃で滴下し、その後、2時間かけて室温に昇温した後、更に12時間攪拌した。

- 15 反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とを分けた。ヘキサンを用いて該水層からヘキサン可溶分を抽出した後、前記有機層とヘキサン溶液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。

- 減圧下に前記有機溶液から溶媒を留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: ヘキサン) で処理し、無色オイル状の (3-tert-ブチル-2-メトキシメチルオキシ-5-メチルフェニル) ジメチル (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) シラン (5.60 g) を収率36%で取得した。

- 25  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.13 (s, 6H), 1.39 (s, 9H), 1.69 (s, 6H), 1.78 (s, 6H), 2.29 (s, 3H), 3.43 (s, 1H), 4.40 (dd, 2H,  $J=2, 2\text{ Hz}$ ), 5.27 (ddd, 1H,  $J=2, 2, 9\text{ Hz}$ ), 5.53 (ddd, 1H,  $J=2, 2, 17\text{ Hz}$ ), 6.03 (dddd, 1H,  $J=2, 2, 2, 9, 17\text{ Hz}$ ),

7. 03 (d, 1H, J = 2 Hz), 7. 17 (d, 1H, J = 2 Hz)

### 実施例 35

(2-ベンジロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)ジメチル  
(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)シランの合成

5

2-ベンジロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼン (29.30 g) のテトラヒドロフラン溶液 (300 ml) に、-78℃でn-ブチルリチウムの1.56 Mヘキサン溶液 (51.28 ml) を滴下し、1時間攪拌した。

ジメチルジクロロシラン (100.0 g) をヘキサン溶液 (150 ml) に溶  
10 かし、-78℃の溶液中に、上で得られた混合物を-20℃以下の温度で30分  
かけて滴下した。次いで室温まで昇温し、更に1時間攪拌した後、減圧下に溶媒  
と余剰のジクロロジメチルシランを留去した。

得られた混合物をテトラヒドロフラン (200 ml) に溶解し、この溶液中に、  
-78℃でテトラメチルシクロペンタジエン (9.78 g) のテトラヒドロフラ  
15 ン溶液 (500 ml) とn-ブチルリチウムの1.56 Mヘキサン溶液 (51.28 ml) とから調製したテトラメチルシクロペンタジエニルリチウムの溶液を  
滴下し、2時間かけて室温に昇温した後、更に12時間攪拌した。

反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とを分けた。ヘキ  
サンを用いて該水層からヘキサン可溶分を抽出した後、前記有機層とヘキサン  
20 溶液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウム  
で乾燥させた。

減圧下に前記有機溶液から溶媒を留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマ  
トグラフィー (展開液: ヘキサン) で処理して、無色オイル状の(2-ベンジロ  
キシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)ジメチル(2, 3, 4, 5  
25 -テトラメチルシクロペンタジエニル)シラン (17.6 g、収率51%) を取  
得した。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.01 (s, 6H), 1.33 (s, 9H),  
1.52 (s, 6H), 1.67 (s, 6H), 2.24 (s, 3H), 3.3

2 (s, 1H), 4.94 (s, 2H), 6.99 (d, 1H,  $J=2$  Hz),  
7.13 (d, 1H,  $J=2$  Hz), 7.21 (dd, 2H,  $J=7, 7$  Hz),  
7.29 (dt, 1H,  $J=1, 7$  Hz), 7.40 (dd, 2H,  $J=1, 7$   
Hz)

5

マスペクトル(EI, m/e) 432, 341, 311, 295, 255, 91, 57

### 実施例 36

(2-tert-ブチルジメチルシリルオキシ-3-tert-ブチル-5-  
10 メチルフェニル)ジメチル(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)シランの合成

3-tert-ブチル-2-tert-ブチルジメチルシリルオキシ-1-ブ  
ロモ-5-メチルベンゼン(0.715 g)のテトラヒドロフラン溶液(10  
15 ml)を $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却し、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.28 ml)を加え、そのまま1時間攪拌を続けた。得られた混合物に(2, 3, 4, 5-テトラメチル-シクロペンタジエニル)ジメチルシリルクロリド(0.429 g)を加え、室温で10時間攪拌を続けた。

反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液(10 ml)を加え、水層と有機層  
20 とに分けた。酢酸エチルを用いて該水層から酢酸エチル可溶分を抽出した。前記有機層と酢酸エチル溶液とを合わせて得た有機溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去し、残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ヘキサン)で処理して、黄色オイル状の(2-tert-ブチルジメチルシリルオキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)ジメチル(2, 3, 4,  
25 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)シラン(0.30 g、収率34%)を得た。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.21 (s, 12H), 0.67 (s, 9H), 1.38 (s, 9H), 1.85 (s, 6H), 2.10 (s, 6H),



2. 28 (s, 3H), 3. 32 (s, 1H), 6. 91 (d, 1H, J = 2 Hz), 7. 05 (d, 1H, J = 2 Hz)

マススペクトル (EI, m/e) 456, 399, 326, 223, 178, 147, 133, 105, 57,

## 5 実施例 37

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) ジメチル  
(シクロペンタジエニル) シランの合成

2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼン  
10 (17. 00 g) のテトラヒドロフラン溶液 (200 ml) に、-78℃でn-  
ブチルリチウムの1. 66 Mヘキサン溶液 (36. 2 ml) を滴下し、1時間攪  
拌した。

ジメチルジクロロシラン (50. 0 g) がヘキサン (100 ml) に溶かされ  
た-78℃の溶液中に、上で得られた混合物を-20℃未満の温度で15分か  
15 て滴下した。次いで、得られた混合物を2時間かけて室温に昇温し、更に1時間  
攪拌した後、減圧下に溶媒と過剰のジクロロジメチルシランを留去した。

得られた混合物をテトラヒドロフラン (75 ml) に溶解し、-78℃でシク  
ロペンタジエニルナトリウムの2 Mテトラヒドロフラン溶液 (30 ml) を滴下  
し、2時間かけて室温に昇温した後、更に12時間攪拌した。

20 反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とを分けた。ヘキ  
サンを用いて該水層からヘキサン可溶分を抽出した後、前記有機層とヘキサン溶  
液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで  
乾燥させた。

減圧下に前記有機溶液から溶媒を留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマ  
25 トグラフィー (展開液: ヘキサン) で処理し、無色オイル状の(2-アリロキシ  
-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) ジメチル (シクロペンタジエニ  
ル) シラン (7. 3 g、収率37%) を取得した。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0. 19 (s, 6H), 1. 45 (s, 9

H), 2.36 (s, 3H), 3.11 (s, 1H), 4.43 (dt, 2H, J=2, 5 Hz), 5.31 (dq, 1H, J=2, 11 Hz), 5.57 (dq, 1H, J=2, 17 Hz), 6.07 (ddt, 1H, J=5, 11, 17 Hz), 6.40~6.70 (m, 4H), 7.16 (d, 1H, J=2 Hz), 7.22 (d, 1H, J=2 Hz)

マスペクトル (EI, m/e) 326, 311, 285, 220, 41

### 実施例 38

10 ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライドの合成

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) ジメチル (シクロペンタジエニル) シラン (1.62 g) のトルエン溶液 (15 ml) に、  
 15 -78℃でn-ブチルリチウムの1.66Mヘキサン溶液 (2.99 ml) を滴下した。次いで、2時間かけて室温まで昇温し、更に12時間攪拌した。得られた混合物を-78℃に冷却し、四塩化チタニウム (0.545 ml) のトルエン溶液 (5 ml) を加えた。得られた混合物を、遮光下に2時間かけて室温まで昇温し、更に12時間攪拌した。

20 反応混合物を濾過し、濾液から減圧下に溶媒を留去して赤褐色固体を得た。この固体をヘキサントルエン混合溶媒から再結晶して、赤色針状結晶のジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド (0.72 g、収率36%) を得た。

25 <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 0.27 (s, 6H), 1.63 (s, 9H), 2.21 (s, 3H), 6.09 (t, 2H, J=2 Hz), 6.65 (t, 2H, J=2 Hz), 7.08 (d, 1H, J=2 Hz), 7.21 (d, 1H, J=2 Hz)

## 実施例 3 9

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) ジメチル  
(tert-ブチルシクロペンタジエニル) シランの合成

2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼン (17.  
5 0 0 g) のテトラヒドロフラン溶液 (2 0 0 m l) に、-7 8 °C で n-ブチルリ  
チウムの 1. 6 6 M ヘキサン溶液 (3 6. 2 m l) を滴下し、1 時間攪 拌した。

ジメチルジクロロシラン (5 0. 0 g) がヘキサン (1 0 0 m l) に溶かされ  
た -7 8 °C の溶液の中に、上で得られた混合物を -2 0 °C 以下の温度で 1 5 分か  
けて滴下した。次いで、2 時間かけて室温に昇温し、更に 1 時間攪拌した後、減  
10 圧下に溶媒と過剰のジクロロメチルシランを留去した。

得られた混合物をテトラヒドロフラン (7 5 m l) に溶解し、この溶液中に -  
7 8 °C で、5-イソプロピリデンシクロペンタ-1, 3-ジエン (6. 3 7 g)  
のテトラヒドロフラン溶液 (2 5 0 m l) と 1. 0 5 M のメチルリチウム-エー  
テル溶液 (5 7. 2 m l) とから調製した tert-ブチルシクロペンタジエニ  
15 ルリチウムの溶液を滴下し、次いで 2 時間かけて室温に昇温し、更に 1 2 時間攪  
拌した。

反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とを分けた。ヘキ  
サンを用いて該水層からヘキサン可溶分を抽出した後、前記有機層とヘキサン溶  
液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで  
20 乾燥させた。

減圧下に前記有機溶液から溶媒を留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマ  
トグラフィー (展開液: ヘキサン) で処理し、無色オイル状の (2-アリロキシ  
-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) ジメチル (tert-ブチルシ  
クロペンタジエニル) シラン (6. 5 8 g、収率 2 9 %) を異性体の混合物とし  
25 て取得した。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0. 1 7 - 0. 5 5 (6 H; 0. 1 7 : s; 0.  
2 2 : s; 0. 5 4 : s; 0. 5 5 : s), 1. 2 2 - 1. 2 3 (9 H; 1. 2  
2 : s; 1. 2 3 : s), 1. 4 3 - 1. 4 6 (9 H; 1. 4 3 : s; 1. 4

6 : s), 2. 34 - 2. 36 (3 H; 2. 34 : s; 2. 36 : s), 3. 08 - 3. 76 (1 H; 3. 08 : s; 3. 76 : s), 4. 27 - 4. 60 (m, 2 H), 5. 30 - 5. 62 (m, 2 H), 6. 08 - 6. 12 (m, 1 H), 6. 20 - 6. 60 (m, 3 H), 7. 17 (d, 1 H, J = 2 Hz), 7. 25 3 (d, 1 H, J = 2 Hz)

マススペクトル (EI, m/e) 382, 325, 261, 203, 172, 41

#### 実施例 40

10 ジメチルシリル (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライドの合成

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) ジメチル (tert-ブチルシクロペンタジエニル) シラン (1. 53 g) のトルエン溶液  
15 液 (15 ml) に、-78°C で n-ブチルリチウムの 1. 66 M ヘキサン溶液 (2. 41 ml) を滴下し、次いで 2 時間かけて室温まで昇温し、更に 12 時間攪拌した。得られた混合物を -78°C に冷却し、四塩化チタニウム (0. 440 ml) のトルエン溶液 (5 ml) を加えた。得られた混合物を遮光下に 2 時間かけて室温まで昇温し、更に 12 時間攪拌した。

20 反応混合物を濾過し、濾液から溶媒を留去して赤褐色固体を得た。この固体をヘキサン-トルエン混合溶媒より再結晶して、オレンジ色結晶としてジメチルシリル (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド (0. 09 g、収率 5%) を得た。

25

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 0. 36 (s, 3 H), 0. 40 (s, 3 H), 1. 38 (s, 9 H), 1. 65 (s, 9 H), 2. 24 (s, 3 H), 5. 73 (dd, 1 H, J = 2, 3 Hz), 6. 79 (dd, 1 H, J = 2, 3 Hz), 6. 82 (dd, 1 H, J = 2, 3 Hz), 7. 15 (d, 1 H, J = 2 Hz),

7. 2 5 (d, 1 H,  $J = 2 \text{ Hz}$ )

#### 実施例 4 1

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) ジメチル  
5 (メチルシクロペンタジエニル) シランの合成

2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-5-メチルベンゼン (5. 6 g) のテトラヒドロフラン溶液 (50 ml) に、 $-78^{\circ}\text{C}$  で n-ブチルリチウムの 1. 65 M ヘキサン溶液 (12. 5 ml) を滴下し、 $-78^{\circ}\text{C}$  で 1. 5 時間攪拌した。

10 ジクロロジメチルシラン (12. 1 g) の  $-78^{\circ}\text{C}$  のヘキサン溶液 (25 ml) 中に、上で得られた混合物を 3 分間で滴下した。次いで、2 時間かけて室温まで昇温し、更に 24 時間攪拌した後、減圧下で溶媒とジクロロジメチルシランを留去した。

得られた混合物にテトラヒドロフラン (50 ml) を加え、更に  $-78^{\circ}\text{C}$  でリ  
15 チウムメチルシクロペンタジエニド (3. 0 g) のテトラヒドロフラン溶液 (30 ml) を 1 分間で加え、2 時間かけて室温まで昇温し、更に 3 時間攪拌した。

反応混合物に水 (40 ml) を加え、水層と有機層とに分けた。有機層から溶媒を留去し、得られた残さをシリカゲルカラムで処理して、(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) ジメチル (メチルシクロペンタジ  
20 エニル) シランの異性体混合物のうすい黄色オイル (2. 5 g、純度 90%) を得た。目的物の収率は 33% であった。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  0. 08–0. 09 (3 H; 0. 08 : s; 0. 09 : s), 0. 39–0. 41 (3 H; 0. 39 : s; 0. 41 : s), 1. 32–1. 51 (9 H; 1. 32 : s; 1. 36 : s; 1. 39 : s; 1. 51 : s), 1. 96–2. 03 (3 H; 1. 96 : s; 1. 99 : s; 2. 03 : s), 2. 24–2. 27 (3 H; 2. 24 : s; 2. 27 : s), 2. 90–3. 68 (1 H; 2. 90 : s; 2. 98 : s; 3. 68 : s), 4. 17–4. 50 (2 H; 4. 17 : m; 4. 33 : s; 4. 50 : d,  $J = 5 \text{ Hz}$ ),

5. 22 (d, 1H,  $J=10\text{ Hz}$ ), 5. 48 (d, 1H,  $J=17\text{ Hz}$ ),  
 5. 79–5. 98 (m, 1H), 6. 14 (d, 1H,  $J=10\text{ Hz}$ ), 6.  
 38 (d, 1H), 7. 07–7. 16 (m, 3H)

5 マススペクトル(EI, m/e) 340, 325, 298, 283, 245, 221, 205, 189, 159, 145,  
 120, 91, 75, 61, 41

#### 実施例 4 2

ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-  
 10 -メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライドの合成

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) ジメチル  
 (メチルシクロペンタジエニル) シラン (0. 75 g) のヘキサン溶液 (10  
 ml) に、 $-78^{\circ}\text{C}$  で n-ブチルリチウムの 1. 66 M ヘキサン溶液 (2. 1  
 15 ml) を滴下した。次いで 2 時間かけて室温まで昇温し、更に 12 時間攪拌した。  
 得られた混合物にトルエン (25 ml) を加え、室温にて四塩化チタニウム (0.  
 40 g) を加え、遮光下、 $75^{\circ}\text{C}$  で 24 時間攪拌した。

反応混合物を濾過し、濾液から溶媒を留去して、黒色タールを得た。ヘキサン  
 (5 ml) を用いてこのタールからヘキサン可溶分を抽出し、得られたヘキサン  
 20 溶液から溶媒を留去して、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-  
 -tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライドの赤黒色  
 タール (0. 3 g、収率 33%) を異性体混合物として得た。

$^1\text{H-NMR}$  データ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  0. 24–0. 34 (6H; 0. 24 :  
 25 s ; 0. 32 : s ; 0. 33 : s ; 0. 34 : s), 1. 58–1. 64 (9  
 H; 1. 58 : s ; 1. 59 : s ; 1. 62 : s ; 1. 69 : s), 2. 15–  
 2. 26 (6H; 2. 15 : s ; 2. 19 : s ; 2. 21 : s ; 2. 24 : s ;  
 2. 26 : s), 5. 81 (s, 1H), 6. 14 (t, 1H,  $J=2\text{ Hz}$ ),  
 6. 46 (t, 1H,  $J=2\text{ Hz}$ ), 7. 12 (d, 1H,  $J=1\text{ Hz}$ ), 7.

2 4 (d, 1 H,  $J = 1 \text{ Hz}$ )

### 実施例 4 3

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (インデニ  
5 ル) ジメチルシランの合成

2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼン  
(18.9 g) のテトラヒドロフラン溶液 (150 ml) に、 $-78^\circ\text{C}$  で n-ブ  
チルリチウムの 1.65 M ヘキサン溶液 (40.4 ml) を滴下し、 $-78^\circ\text{C}$  に  
10 て 2 時間攪拌した。

ジクロロジメチルシラン (12.1 g) の  $-78^\circ\text{C}$  のヘキサン溶液 (80 ml)  
1) に、上で得られた混合物を 5 分間で滴下し、次いで 2 時間かけて室温まで昇  
温し、24 時間攪拌した後、減圧下に溶媒とジクロロジメチルシランを留去した。

得られた混合物にテトラヒドロフラン 150 ml を加えて  $-78^\circ\text{C}$  に冷却し、  
15 インデニルリチウム (8.2 g) のテトラヒドロフラン溶液 (100 ml) を 3  
分間で加え、2 時間かけて室温まで昇温し、5 時間攪拌した。

反応混合物に水 (100 ml) を加え、水層と有機層とを分けた。該有機層か  
ら溶媒を留去して得られたオイルをシリカゲルカラムで処理し、(2-アリロキ  
シ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (インデニル) ジメチルシラ  
20 ンの異性体混合物の黄色オイル (11.0 g、純度 94%) を得た。目的物の収  
率は 43% であった。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  0.09 (s, 3 H), 0.55 (s, 3 H),  
1.32–1.41 (9 H; 1.32: s; 1.41: s), 2.28–2.2  
25 9 (3 H; 2.28: s; 2.29: s), 3.40 (s, 1 H), 4.03  
(s, 1 H), 4.15 (t, 1 H,  $J = 2 \text{ Hz}$ ), 4.39 (dd, 2 H,  $J$   
 $= 2.2 \text{ Hz}$ ), 5.05–5.24 (1 H, 5.05: s; 5.08: s; 5.  
18: s; 5.24: d,  $J = 9 \text{ Hz}$ ), 5.51 (d, 1 H,  $J = 17 \text{ Hz}$ ),  
5.69–6.08 (m, 1 H), 6.54 (dd, 1 H,  $J = 2.6 \text{ Hz}$ ),

6. 80 – 7. 50 (m, 5 H)

マススペクトル(EI, m/e) 340, 325, 298, 283, 245, 221, 205, 189, 159, 145, 120, 91, 75, 61, 41

5

#### 実施例 4 4

ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェニキシ) チタニウムジクロライドの合成

- 10 (2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) (インデニル) ジメチルシラン (2. 2 g) のトルエン溶液 (20 ml) に、室温にてトリエチルアミン (1. 50 g) を加え、-30℃に冷却し、n-ブチルリチウムの 1. 66 Mヘキサン溶液 (4. 8 ml) を滴下した。室温まで昇温し、12時間攪拌した。得られた混合物に、室温にて四塩化チタニウム (1. 35 g) を滴下し、遮光下に95℃で、24時間攪拌した。

反応混合物を濾過し、更に固形物をトルエン (15 ml) で洗浄し、濾液から溶媒を留去して赤黒色オイル (2. 9 g) を得た。このオイルにペンタン (10 ml) を加え、不溶分を減圧乾燥して、赤褐色粉末のジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェニキシ) チタニウムジクロ  
20 ライド (0. 25 g、収率11%) を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 0. 45 (s, 3 H), 0. 50 (s, 3 H), 1. 44 (s, 9 H), 2. 27 (s, 3 H), 6. 69 – 6. 75 (m, 2 H), 6. 78 – 6. 80 (1 H; 6. 79 : d, J = 1 Hz; 6. 80 : d, J = 1 Hz), 6. 92 – 6. 98 (m, 1 H), 7. 15 (s, 1 H), 7. 23 (dd, 2 H, J = 2. 6 Hz), 7. 57 (dt, 1 H, J = 9. 1 Hz)

#### 実施例 4 5



(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)ジメチル  
(9H-フルオレン-9-イル)シランの合成

2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼン (17.  
5 0 0 g) のテトラヒドロフラン溶液 (200 ml) に、 $-78^{\circ}\text{C}$  で n-ブチルリ  
チウムの 1.66 M ヘキサン溶液 (36.2 ml) を滴下し、1 時間攪拌した。

ジメチルジクロロシラン (50.0 g) がヘキサン (100 ml) に溶かされ  
た  $-78^{\circ}\text{C}$  の溶液に、上で得られた混合物を  $-20^{\circ}\text{C}$  未満の温度で 15 分かけて  
滴下した。2 時間かけて室温に昇温し、更に 1 時間攪拌した後、減圧下に溶媒と  
10 余剰のジクロロジメチルシランを留去した。

得られた混合物をテトラヒドロフラン (75 ml) に溶解し、この溶液に  $-78^{\circ}\text{C}$  で、フルオレン (9.97 g) のテトラヒドロフラン溶液 (250 ml) と  
1.66 M の n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 (36.2 ml) から調製した  
フルオレニルリチウムを滴下し、次いで 2 時間かけて室温に昇温した後、更に 1  
15 2 時間攪拌した。

反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とを分けた。ヘキ  
サンを用いて該水層からヘキサン可溶分を抽出した後、前記有機層とヘキサン溶  
液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで  
乾燥させた。

20 減圧下に前記有機溶液から溶媒を留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマ  
トグラフィー (展開液: ヘキサン) で処理し、無色オイル状の (2-アリロキシ  
-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)ジメチル (9H-フルオレン-  
9-イル)シラン (12.04 g、収率 4.7%) を取得した。

25  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.10 (s, 6H), 1.56 (s, 9H),  
2.40 (s, 3H), 4.51 (s, 1H), 4.52 (dt, 2H,  $J=2$ ,  
4 Hz), 5.37 (dq, 1H,  $J=2$ , 8 Hz), 5.63 (dq, 1H,  
 $J=2$ , 17 Hz), 6.14 (ddt, 1H,  $J=4$ , 8, 17 Hz), 7.  
08 (d, 1H,  $J=2$  Hz), 7.23 (d, 1H,  $J=2$  Hz), 7.23

(d d, 2 H,  $J = 7, 8 \text{ Hz}$ ), 7.39 (d d, 2 H,  $J = 7, 8 \text{ Hz}$ ),  
7.40 (d, 2 H,  $J = 7 \text{ Hz}$ ), 7.92 (d, 2 H,  $J = 8 \text{ Hz}$ )

#### 実施例 4 6

##### 5 2-アリロキシ-1-ブロモ-3, 5-ジメチルベンゼンの合成

2-ブロモ-4, 6-ジメチルフェノール (88.02 g) がアセトニトリル  
(500 ml) に溶かされている 0℃ の溶液に水酸化カリウム (30.0 g) を  
加え、2 時間攪拌した。得られた青色溶液にアリルブロマイド (100 g) を 1  
10 0℃ 以下で滴下し、室温に昇温した後、更に 6 時間攪拌した。

反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とに分けた。ヘキ  
サンを用いて該水層からヘキサン可溶分を抽出した後、前記有機層とヘキサン溶  
液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで  
乾燥させた。

15 減圧下に前記有機溶液から溶媒を留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマ  
トグラフィー (展開液: ヘキサン) で処理し、無色オイル状の 2-アリロキシ  
1-ブロモ-3, 5-ジメチルベンゼン (85.73 g、収率 81%) を取得  
した。

20  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.24 (s, 3 H), 2.27 (s, 3 H),  
4.40 (d t, 2 H,  $J = 1, 6 \text{ Hz}$ ), 5.27 (d q, 1 H,  $J = 1, 1$   
0 Hz), 5.43 (d q, 1 H,  $J = 2, 17 \text{ Hz}$ ), 6.13 (d d t, 1  
H,  $J = 6, 10, 17 \text{ Hz}$ ), 6.91 (d d, 1 H,  $J = 1, 1 \text{ Hz}$ ), 7.  
19 (d d, 1 H,  $J = 1, 1 \text{ Hz}$ )

25

#### 実施例 4 7

(2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジメチル (2, 3, 4, 5-  
テトラメチルシクロペンタジエニル) シランの合成

2-アリロキシ-1-ブromo-3, 5-ジメチルベンゼン (24.10 g) のテトラヒドロフラン溶液 (200 ml) に、 $-78^{\circ}\text{C}$  で  $n$ -ブチルリチウムの 1.66 M ヘキサン溶液 (60.24 ml) を滴下し、20 分攪拌した。

ジクロロジメチルシラン (100.0 g) がヘキサン (100 ml) に溶かされた  $-78^{\circ}\text{C}$  の溶液に、上で得られた混合物を、 $-20^{\circ}\text{C}$  未満の温度で 30 分かけて滴下し、次いで、室温に昇温し、更に 1 時間攪拌した後に、減圧下に溶媒と過剰のジクロロジメチルシランを留去した。

得られた混合物をテトラヒドロフラン (200 ml) に溶解し、この溶液に  $-78^{\circ}\text{C}$  で、テトラメチルシクロペンタジエン (12.22 g) のテトラヒドロフラン溶液 (400 ml) と  $n$ -ブチルリチウムの 1.66 M ヘキサン溶液 (60.24 ml) とから調製したテトラメチルシクロペンタジエニルリチウムの溶液を滴下し、2 時間かけて室温に昇温した後、更に 12 時間攪拌した。

反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とに分けた。ヘキサンを用いて該水層からヘキサン可溶分を抽出した後、前記有機層とヘキサン溶液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。

減圧下に前記有機溶液から溶媒を留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: ヘキサン) で処理し、無色オイル状の (2-アリロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジメチル (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) シラン (18.8 g、収率 56%) を取得した。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.10 (s, 6H), 1.70 (s, 6H), 1.80 (s, 6H), 2.27 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 3.40 (s, 1H), 4.41 (dt, 2H,  $J=2, 5\text{ Hz}$ ), 5.28 (dq, 1H,  $J=2, 11\text{ Hz}$ ), 5.41 (dq, 1H,  $J=2, 17\text{ Hz}$ ), 6.12 (ddt, 1H,  $J=5, 11, 17\text{ Hz}$ ), 6.94 (d, 1H,  $J=2\text{ Hz}$ ), 7.02 (d, 1H,  $J=2\text{ Hz}$ )

マスペクトル (EI, m/e) 340, 299, 219, 178, 41

## 実施例 4 8

2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼンの合成

5

2-ブロモ-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール (43.8 g) がアセトニトリル (250 ml) に溶かされた 0℃ の溶液に、水酸化カリウム (13.2 g) を加え、2 時間攪拌した。得られた青色溶液にアリルブロマイド (65 g) を 10℃ 以下で滴下し、室温に昇温後さらに 6 時間攪拌した。

- 10 反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とを分けた。ヘキサンを用いて該水層からヘキサン可溶分を抽出した後、前記有機層とヘキサン溶液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。

- 減圧下に前記有機溶液から溶媒を留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開液: ヘキサン) で処理して、無色オイル状の 2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼン (46.07 g、収率 90%) を取得した。

- $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  1.38 (s, 9H), 2.27 (s, 3H), 4.57 (dt, 2H, J=2, 5 Hz), 5.29 (dq, 1H, J=2, 11 Hz), 5.49 (dq, 1H, J=2, 17 Hz), 6.13 (ddt, 1H, J=5, 11, 17 Hz), 7.07 (d, 1H, J=2 Hz), 7.25 (d, 1H, J=2 Hz)

## 25 実施例 4 9

2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼンの合成

85%水酸化カリウム (76.61 g) とメチルイソブチルケトン (1000

m l) との混合物に、2-ブロモ-6-tert-ブチル-4-メチルフェノール (230.98 g) を 10℃ で 2 時間かけて加え、その後 25℃ で 1 時間攪拌を続けた。得られた濃青の混合物に、10℃ で臭化アリル (133.07 g) を加え、その後 25℃ で 12 時間攪拌を続けた。

- 5 反応混合物に水 (500 ml) を加え、水層と有機層に分けた。該有機層を、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。該有機層から溶媒を減圧下に留去した後、残さを蒸留して、無色オイルの 2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼン (245.25 g、収率 91%) を得た。

- 10 沸点 74-75℃ (0.08 mmHg)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 1.38 (s, 9H), 2.27 (s, 3H), 4.57 (dt, 2H, J=2, 5 Hz), 5.29 (dq, 1H, J=2, 1 Hz), 5.49 (dq, 1H, J=2, 17 Hz), 6.13 (ddt, 1 H, J=5, 11, 17 Hz), 7.07 (d, 1H, J=2 Hz), 7.25 (d, 1H, J=2 Hz)

マススペクトル (EI, M/e) 282, 269, 241, 226, 203, 162, 147, 122, 91, 41

## 20 実施例 50

2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼンの合成

- 85%水酸化カリウム (1.82 g) とテトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド (0.040 g) とトルエンとの混合物 (30 ml) に、攪拌下、50℃ で、2-ブロモ-6-tert-ブチル-4-メチルフェノール (6.08 g) と臭化アリル (3.38 g) を滴下した。その後、50℃ で 3 時間攪拌を続けた。

25℃ に冷却した後、反応混合物に水を加え、水層と有機層とに分けた。該有機層を、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。ガスクロマト

グラフィーによる内部標準法分析により、2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチルベンゼンが、用いた2-ブロモ-6-tert-ブチル-4-メチルフェノールに基づいた収率93%で生成したことが分かった。

## 5 実施例 5 1

2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メトキシベンゼンの合成

85%水酸化カリウム (4.57 g) とメチルイソブチルケトン (30 ml) と  
10 の混合物に、2-ブロモ-6-tert-ブチル-4-メチトキシフェノール  
(16.02 g) を10℃で加え、その後25℃で1時間攪拌した。得られた濃  
青液に、10℃で臭化アリル (8.47 g) を加え、その後25℃で12時間攪  
拌した。

反応混合物に水を加え、水層と有機層とに分けた。得られた有機層を、飽和食  
15 塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。該有機層から溶媒を減圧下に  
留去した後、残さを蒸留し、薄黄色オイル状の2-アリロキシ-1-ブロモ-3-  
tert-ブチル-5-メトキシベンゼン (15.80 g、収率85%) を得  
た。

20 沸点 115-117℃ (0.8 mmHg)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 1.38 (s, 9H), 3.76 (s, 3H),  
4.55 (dt, 2H, J=2, 5 Hz), 5.29 (dq, 1H, J=2, 1  
1 Hz), 5.48 (dq, 1H, J=2, 17 Hz), 6.13 (ddt, 1  
H, J=5, 9, 17 Hz), 6.86 (d, 1H, J=3 Hz), 6.95  
25 (d, 1H, J=3 Hz)

マススペクトル (EI, m/e) 300, 257, 178, 138, 91, 44

## 実施例 5 2

(2-アリロキシ-3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル)ジメチル  
(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)シランの合成

2-アリロキシ-1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メトキシベンゼン  
5 (8.98 g)のヘキサン溶液(90 ml)に、-78°Cでn-ブチルリチウムの1.66 Mヘキサン溶液(18.07 ml)を滴下し、-30°Cに昇温させ1時間攪拌した。得られた混合物を-78°Cに冷却後、ジクロロジメチルシラン(4.26 g)を加え、2時間かけて25°Cに昇温させ、更に3時間攪拌した。その後、減圧下に溶媒と余剰のジクロロジメチルシランを留去した。

10 得られた混合物をテトラヒドロフラン(50 ml)に溶解し、その溶液を-78°Cで、テトラメチルシクロペンタジエニルリチウム(3.84 g)のテトラヒドロフラン溶液(100 ml)に滴下し、2時間かけて室温に昇温後、更に12時間攪拌した。

反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加え、水層と有機層とを分けた。ヘキ  
15 サンを用いて該水層からヘキサン可溶分を抽出した後、前記有機層とヘキサン溶液とを合わせて得た有機溶液を飽和食塩水で洗浄し、更に無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。

減圧下に前記有機溶液から溶媒を留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ヘキサン)で処理し、無色オイル状の(2-アリロキシ  
20 -3-tert-ブチル-5-メトキシフェニル)ジメチル(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル)シラン(5.00 g、収率42%)を取得した。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.14 (s, 6H), 1.39 (s, 9H),  
25 1.70 (s, 6H), 1.78 (s, 6H), 3.42 (s, 1H), 3.80 (s, 3H), 4.39 (dt, 2H, J=2, 2 Hz), 5.27 (dq, 1H, J=2, 11 Hz), 5.53 (dq, 1H, J=2, 17 Hz), 6.03 (ddt, 1H, J=2, 11, 17 Hz), 6.75 (d, 1H, J=3 Hz), 6.93 (d, 1H, J=3 Hz)

マススペクトル(EI, m/e) 399, 261, 236, 221, 162, 147, 75

## 5 実施例 5 3

ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライドの合成

- (3-tert-ブチル-2-アリロキシ-5-メチルフェニル) ジメチル
- 10 (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) ジラン (117.5 g、純度85%) のヘキサン溶液 (1170 ml) に、室温にてn-ブチルリチウムの1.66 Mヘキサン溶液 (340 ml) を滴下し、12時間攪拌した。反応液の上澄みを除去した後、室温にてトルエン (1400 ml) 及び四塩化チタニウム (61 g) を加え、遮光下で95℃, 10時間攪拌した。
- 15 反応混合物を濾過し、固形物をトルエン (500 ml) で洗浄した。得られた濾液と洗液とを合わせた後、溶媒を留去し、赤黒色タールを得た。このタールにトルエン (250 ml) 及びヘキサン (1150 ml) を加え、65℃に加熱して溶解し、-20℃にて24時間静置した。析出物を濾別し、ヘキサン (80 ml) で洗浄し、減圧乾燥し、赤色固体を得た。これをトルエン (240 ml)
- 20 とヘキサン (720 ml) との混合溶媒から再結晶して、赤色針状結晶のジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド (29.1 g、収率22.6%) を得た。

## 25 実施例 5 4

(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-トリメチルシロキシフェニル) クロロジメチルシランの合成

1-ブロモ-3, 5-ジ-tert-ブチル-2-トリメチルシロキシベンゼ



ン (39.0 g) がテトラヒドロフラン (100 ml) に溶かされた  $-70^{\circ}\text{C}$  の溶液に、*n*-ブチルリチウムの 1.68 M ヘキサン溶液 (71.4 ml) を滴下し、 $-70^{\circ}\text{C}$  で 2 時間攪拌を続けた。

ジクロロジメチルシラン (66.1 ml) がテトラヒドロフラン (70 ml) に溶かされた  $-70^{\circ}\text{C}$  の溶液に、上で得られた混合物を滴下し、その後、2 時間かけて室温まで昇温した。

反応混合物から溶媒を留去し、残さから、ヘキサン (70 ml) を用いてヘキサン可溶分を抽出した。得られたヘキサン溶液から溶媒を留去し、淡黄色の (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-2-トリメチルシロキシフェニル) クロロジメチルシラン (40.0 g、収率 99%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.34 (s, 9H), 0.60 (s, 6H), 1.28 (s, 9H), 1.41 (s, 9H), 7.25 (d,  $J=2.6\text{ Hz}$ , 1H), 7.38 (d,  $J=2.6\text{ Hz}$ , 1H)

マスペクトル (EI,  $m/e$ ) 370, 355, 313, 247, 167

#### 実施例 55

(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-2-トリメチルシロキシフェニル) シクロペンタジエニルジメチルシランの合成

シクロペンタジエニルリチウム (2.20 g) の  $-70^{\circ}\text{C}$  のテトラヒドロフラン溶液 (100 ml) に、(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-2-トリメチルシロキシフェニル) クロロジメチルシラン (9.83 g) のテトラヒドロフラン溶液 (50 ml) を滴下した。その後、2 時間かけて室温まで昇温し、更に室温で 12 時間攪拌した。

反応混合物から溶媒を留去し、残さから、ヘキサンを用いてヘキサン可溶分を抽出した。得られたヘキサン溶液から溶媒を留去し、淡黄色の (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-2-トリメチルシロキシフェニル) シクロペンタジエニルジ

メチルシラン (10.43 g、収率98%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.28 (s, 6H), 0.35 (s, 9H),  
1.29 (s, 9H), 1.42 (s, 9H), 6.57 (s, 1H), 7.2  
5 2 (s, 1H), 7.24 (s, 2H), 7.34 (s, 1H), 7.39 (s,  
2H)

マスペクトル (EI, m/e) 400, 385, 326, 311, 298, 247, 215

#### 10. 実施例 56

(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-トリメチルシロキシフェニル) ジメチル  
(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) シランの合成

(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) リチウム (0.85 g) の-70  
15 °Cのテトラヒドロフラン溶液 (20 ml) に、(3, 5-ジ-tert-ブチル  
-2-トリメチルシロキシフェニル) クロロジメチルシラン (1.86 g) のテ  
トラヒドロフラン溶液 (15 ml) 溶液を滴下した。その後、2時間かけて室温  
まで昇温し、更に室温で12時間攪拌した。

反応混合物から溶媒を留去し、残さから、ヘキサンを用いてヘキサン可溶分を  
20 抽出した。得られたヘキサン溶液から溶媒を留去し、淡黄色オイル状の(3, 5  
-ジ-tert-ブチル-2-トリメチルシロキシフェニル) ジメチル(トリメ  
チルシリルシクロペンタジエニル) シラン (2.0 g、収率84%) を得た。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.11 (s, 9H), 0.30 (s, 9H),  
25 0.37 (s, 6H), 1.31 (s, 9H), 1.33 (s, 9H), 6.4  
5 (m, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.28 (m, 2H), 7.37 (s,  
1H), 7.41 (s, 1H)

マスペクトル (EI, m/e) 472, 457, 417, 397, 382, 369, 327, 310, 147, 73

## 実施例 5 7

(3-tert-ブチル-5-メチル-2-トリメチルシロキシフェニル) クロロジメチルシランの合成

5

1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチル-2-トリメチルシロキシベンゼン (24.18 g) およびテトラヒドロフラン (180 ml) からなる -60°C の混合物に、n-ブチルリチウムの 1.6 M ヘキサン溶液 (54.2 ml) を 30 分かけて滴下し、更に得られた混合物を -40°C にて 3.75 時

10 間保温した。

ジクロロジメチルシラン (49.5 g) とテトラヒドロフラン (180 ml) とからなる -60°C の溶液中に、上で得られた混合物を滴下した。得られた溶液を 2 時間かけて室温まで昇温し、更に 15 時間攪拌し、その後、溶媒及び余剰のジクロロジメチルシランを減圧下に留去した。

15 ヘキサンを用いて、上で得られた混合物からヘキサン可溶分を抽出し、得られたヘキサン溶液から減圧下に溶媒を留去して、白色粉末の (3-tert-ブチル-5-メチル-2-トリメチルシロキシフェニル) クロロジメチルシラン (24.7 g、収率 98%) を得た。

20 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.35 (s, 9H), 0.62 (s, 6H), 1.42 (s, 9H), 2.28 (s, 3H) 7.06 (s, 1H), 7.19 (s, 1H)

マススペクトル (EI, m/e) 328, 313, 271, 205, 167, 93, 73

25

## 実施例 5 8

(3-tert-ブチル-5-メチル-2-トリメチルシロキシフェニル) ジメチル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) シランの合成

(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) リチウム (1. 4 3 g) のテトラ  
ヒドロフラン溶液 (2 0 m l) に、 $-70^{\circ}\text{C}$  で、(3-tert-ブチル-5-  
メチル-2-トリメチルシロキシフェニル) クロロジメチルシラン (2. 5 9  
g) とテトラヒドロフラン (1 5 m l) とを含有する溶液を滴下し、その後、2  
5 時間かけて室温まで昇温し、更に室温で1 2 時間攪拌した。

反応混合物から減圧下に溶媒を留去し、ヘキサンを用いて残さからヘキサン可  
溶分を抽出した。得られたヘキサン溶液から溶媒を留去し、淡黄色オイル状の  
(3-tert-ブチル-5-メチル-2-トリメチルシロキシフェニル) ジメ  
チル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) シラン (2. 9 g、収率 8 6  
10 %) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0. 1 4 (s, 9 H), 0. 2 5 (s, 9 H),  
0. 3 4 (s, 6 H), 1. 2 8 (s, 9 H), 1. 4 2 (s, 3 H), 6. 4 5  
(s, 1 H), 7. 2 3 (s, 1 H), 7. 2 5 (s, 2 H), 7. 3 4 (s,  
15 1 H), 7. 3 9 (s. 1 H)

マスペクトル (CI, m/e) 430

#### 実施例 5 9

20 (3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) ジメチル (シ  
クロペンタジエニル) シランの合成

(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) クロロジメチ  
ルシラン (5. 0 g)、テトラヒドロフラン (3 5 m l)、及びヘキサン (3 5  
25 m l) からなる溶液中に、 $-35^{\circ}\text{C}$  にてシクロペンタジエニルリチウム (1.  
4 5 g) を添加した。得られた混合物を2 時間かけて室温まで昇温させ、室温に  
て更に1 0 時間攪拌を続けた。

得られた白色懸濁液から減圧下に溶媒を留去し、ヘキサンを用いて残さからヘ  
キサン可溶分を抽出し、得られたヘキサン溶液から減圧下に溶媒を留去して、黄

色オイル状の(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)ジメチル(シクロペンタジエニル)シラン(5.07g、収率91%)を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.22 (s, 6H), 1.35 (s, 9H),  
5 2.26 (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 5.25 (s, 1H), 5.8  
4 (br, 1H), 5.87 (br, 1H), 6.99 (br, 2H), 7.0  
8 (s, 1H), 7.16 (s, 1H)

マスペクトル (EI, m/e) 300, 255, 205, 179, 161, 89

10

#### 実施例 6 0

(3-tert-ブチル-5-メチル-2-トリメチルシロキシフェニル)ジメチル(シクロペンタジエニル)シランの合成

15 (3-tert-ブチル-5-メチル-2-トリメチルシロキシフェニル)クロロジメチルシラン(2.5g)及びテトラヒドロフラン(10ml)からなる溶液を、シクロペンタジエニルリチウム(0.56g)とテトラヒドロフラン(20ml)からなる溶液中に、-40°Cにて滴下した。得られた混合物を2時間かけて室温まで昇温し、さらに室温にて10時間攪拌した。

20 反応混合物から減圧下に溶媒を留去し、更にヘキサンを用いて残差からヘキサン可溶分を抽出し、得られたヘキサン溶液から減圧下に溶媒を留去して、淡黄色オイル状の(3-tert-ブチル-5-メチル-2-トリメチルシロキシフェニル)ジメチル(シクロペンタジエニル)シラン(2.5g、収率92%)を得た。

25

マスペクトル (EI, m/e) 358, 284, 269, 213, 205, 147, 95, 73

#### 実施例 6 1

(3-tert-ブチル-5-メチル-2-トリメチルシロキシフェニル)ジ

メチル (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) シランの合成

1-ブロモ-3-tert-ブチル-5-メチル-2-トリメチルシロキシベンゼン (1.54 g) 及びテトラヒドロフラン (15 ml) からなる溶液中に、  
5 -55°Cで、n-ブチルリチウムの1.6Mヘキサン溶液 (3.15 ml) を10分間かけて滴下した。得られた混合物を-45°Cにて45分保温した後に、該混合物中に、クロロジメチル (テトラメチルシクロペンタジエニル) シラン (1.0 g) 及びテトラヒドロフラン (5 ml) からなる溶液を滴下し、2時間かけて室温まで昇温した。室温にて13日間攪拌した後、減圧下に反応混合物から溶媒を留去した。

得られた混合物からヘキサンを用いてヘキサン可溶分を抽出し、得られたヘキサン溶液を-40°Cにて一晩静置し、生成した白色固体を乾燥して、淡黄色オイル状の (3-tert-ブチル-5-メチル-2-トリメチルシロキシフェニル) ジメチル (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) シラン  
15 (0.97 g、収率48%) を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.01 (s, 6H), 0.42 (s, 9H), 1.50 (s, 9H), 2.01 (s, 6H), 2.10 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 3.59 (s, 1H), 7.11 (s, 1H), 7.23 (s, 20 1H)

## 実施例 6 2

(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) クロロジメチルシランの合成

25

テトラヒドロフラン (31.5 ml)、ヘキサン (139 ml) 及び3-tert-ブチル-1-ブロモ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン (45 g) からなる溶液に、-40°Cで、n-ブチルリチウムの1.6Mヘキサン溶液 (115 ml) を20分かけて滴下した。得られた混合物を-40°Cにて1時間保温

した後、テトラヒドロフラン (31.5 ml) を滴下した。

ジクロロジメチルシラン (131 g) 及びヘキサン (306 ml) からなる溶液中に、 $-40^{\circ}\text{C}$  で、上で得た混合物を滴下した。得られた混合物を室温まで2時間かけて昇温し、更に室温にて12時間攪拌した。

- 5 反応混合物から減圧下にて溶媒及び余剰のジクロロジメチルシランを留去し、残さからヘキサンを用いてヘキサン可溶分を抽出し、得られたヘキサン溶液から溶媒を留去して、淡黄色オイル状の (3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) クロロジメチルシラン (41.9 g、収率84%) を得た。
- 10  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0.68 (s, 6H), 1.32 (s, 9H), 2.23 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 7.20 (s, 1H), 7.21 (s, 1H)

マススペクトル (EI, m/e) 270, 255, 219, 189, 145, 128, 109, 93

15

### 実施例 6 3

(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) ジメチル  
(2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) シランの合成

- 20 (3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) クロロジメチルシラン (5.24 g) 及びテトラヒドロフラン (50 ml) からなる溶液中に、 $-35^{\circ}\text{C}$  にて、テトラメチルシクロペンタジエニル リチウム (2.73 g) を添加し、2時間かけて室温まで昇温し、更に室温にて10時間攪拌した。
- 得られた反応混合物から減圧下にて溶媒を留去し、残さから、ヘキサンを用いて
- 25 ヘキサン可溶分を抽出し、得られたヘキサン溶液から減圧下にて溶媒を留去して、黄色オイル状の (3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル) ジメチル (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) シラン (6.69 g、収率97%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  0.31 (s, 6H), 1.49 (s, 9H), 1.81 (s, 6H), 1.89 (s, 6H), 2.22 (s, 3H), 3.60 (s, 3H), 5.23 (s, 3H), 7.23 (br, 2H)

5 マススペクトル (EI, m/e) 356, 299, 235, 205, 179, 161, 89

#### 実施例 6 4

ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライドの合成

10

(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチル-フェニル) ジメチル (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) シラン (10.04 g) とトルエン (100 ml) とトリエチルアミン (6.30 g) とからなる溶液に、 $-70^\circ\text{C}$ で、n-ブチルリチウムの 1.63 Mヘキサン溶液 (19.0 ml) を滴下し、その後、2時間かけて室温まで昇温し、更に室温で12時間保温した。

窒素雰囲気下に  $0^\circ\text{C}$ で、四塩化チタニウム (4.82 g) のトルエン溶液 (50 ml) に、上で得られた混合物を滴下し、その後、1時間かけて室温まで昇温した後、10時間加熱還流した。

20 反応混合物を濾過し、濾液から溶媒を留去し、残さをトルエン-ヘキサン混合溶媒から再結晶して、橙色柱状結晶の下記構造式を有するジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド (3.46 g、収率27%) を得た。

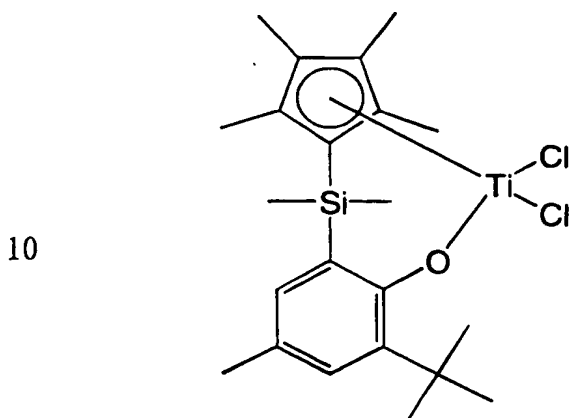
25  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.57 (s, 6H), 1.41 (s, 9H), 2.15 (s, 6H), 2.34 (s, 6H), 2.38 (s, 3H), 7.15 (s, 1H), 7.18 (s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.25, 14.48, 16.28, 22.4



7, 31. 25, 36. 29, 120. 23, 130. 62, 131. 47, 1  
33. 86, 135. 50, 137. 37, 140. 82, 142. 28, 16  
7. 74

5 マススペクトル (Cl. m/e) 458



実施例 6 5

- 15 内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてトルエン 1 リットル、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 20 ml 仕込み、反応器を 80 °C まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 12 kg/cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 1.0 mmol を投入し、続いて実施例 18 で合成したイソプロピリデン
- 20 (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 2.0  $\mu$ mol を投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 6.0  $\mu$ mol を投入した。80 °C に温度を調節しながら、30 分間重合を行った。
- 重合の結果、SCB = 25.0、 $[\eta] = 0.77$ 、分子量 (Mw) = 35000、分子量分布 (Mw/Mn) = 2.1、融点が 94.2 °C であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $2.65 \times 10^7$  g 製造した。
- 25

実施例 6 6

- 内容積 0.4 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてトルエン 198 ml、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 2 ml 仕込み、反応器を 60°C まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 6 kg/cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 0.25 mmol を投入し、続いて実施例 10 で合成したイソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 1.0  $\mu$ mol を投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 3.0  $\mu$ mol を投入した。60°C に温度を調節しながら、10 分間重合を行った。
- 10 重合の結果、SCB = 14.7、 $[\eta] = 1.67$ 、分子量 (Mw) = 120000、分子量分布 (Mw/Mn) = 11.3、融点が 110.6°C であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $2.65 \times 10^7$  g 製造した。
- 15 実施例 67
- 内容積 0.4 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてトルエン 198 ml、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 2 ml 仕込み、反応器を 60°C まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 6 kg/cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 0.25 mmol を投入し、続いて実施例 12 で合成したイソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 1.0  $\mu$ mol を投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 3.0  $\mu$ mol を投入した。60°C に温度を調節しながら、10 分間重合を行った。
- 25 重合の結果、SCB = 18.7、 $[\eta] = 0.62$ 、分子量 (Mw) = 270000、分子量分布 (Mw/Mn) = 6.7、融点が 106.0°C であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $8.82 \times 10^6$  g 製造した。

## 実施例 6 8

内容積 0.4 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてヘキサン 198 ml、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 2 ml 仕込み、反応器を 60℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 6 kg/cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 0.25 mmol を投入し、続いて実施例 14 で合成したイソプロピリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 1.0  $\mu$ mol を投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 3.0  $\mu$ mol を投入した。60℃に温度を調節しながら、10 分間重合を行った。

重合の結果、SCB = 32.0、 $[\eta]$  = 1.34、分子量 (Mw) = 69000、分子量分布 (Mw/Mn) = 1.9、融点が 82.7℃であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $1.75 \times 10^7$  g 製造した。

15

## 実施例 6 9

内容積 0.4 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてシクロヘキサン 185 ml、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 15 ml 仕込み、反応器を 180℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 25 kg/cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 0.25 mmol を投入し、続いて実施例 64 で合成したジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 1.0  $\mu$ mol を投入し、続いて N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 3.0  $\mu$ mol を N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液として投入した。180℃に温度を調節しながら、2 分間重合を行った。

25

重合の結果、SCB = 33.6、 $[\eta]$  = 1.03、分子量 (Mw) = 51000、分子量分布 (Mw/Mn) = 2.0、融点が 87.4℃であるエチレン

ーヘキセンー1共重合体を、チタニウム1mol当たり、2分当たり、 $3.36 \times 10^6$  g製造した。

#### 実施例70

- 5 内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてヘキサン1リットル、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセンー1を10ml仕込み、反応器を80℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を6kg/cm<sup>2</sup>に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム1.0mmolを投入し、続いて実施例1(1)で合成したイソプロピリデン  
10 (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド0.5 $\mu$ molを投入し、続いてN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート3.0 $\mu$ molを投入した。80℃に温度を調節しながら、30分間重合を行った。

- 重合の結果、SCB=27.7、 $[\eta] = 0.99$ 、分子量(Mw)=46  
15 000、分子量分布(Mw/Mn)=1.7、融点が93.4℃であるエチレンーヘキセンー1共重合体を、チタニウム1mol当たり、1時間当たり、 $1.60 \times 10^7$  g製造した。

#### 実施例71

- 20 内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてヘキサン1リットル、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセンー1を20ml仕込み、反応器を80℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を12kg/cm<sup>2</sup>に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリエチルアルミニウム0.5mmolを投入し、続いて実施例1(1)で合成したイソプロピリデン  
25 (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド2.0 $\mu$ molを投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート6.0 $\mu$ molを投入した。80℃に温度を調節しながら、30分間重合を行った。

重合の結果、SCB=21.8、 $[\eta] = 1.06$ 、分子量(Mw)=52

0 0 0、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1. 8、融点が 9 9. 5 °C であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 m o l 当たり、1 時間当たり、 $1. 5 2 \times 10^7$  g 製造した。

## 5 実施例 7 2

- 内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてトルエン 1 リットル、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 2 0 m l 仕込み、反応器を 8 0 °C まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 1 2 k g / c m<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 1 2. 0  $\mu$  m o l を投入し、続いてトリイソブチルアルミニウム 0. 5 m m o l を投入し、その後、事前にトリイソブチルアルミニウム 0. 5 m m o l と 2 分間プレ接触させた実施例 1 (1) で合成したイソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 2. 0  $\mu$  m o l を投入した。
- 15 8 0 °C に温度を調節しながら、4 0 分間重合を行った。

重合の結果、SCB = 2 5. 8、 $[\eta]$  = 1. 1 8、分子量 ( $M_w$ ) = 6 0 0 0 0、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1. 9、融点が 9 4. 9 °C であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 m o l 当たり、1 時間当たり、 $2. 2 7 \times 10^7$  g 製造した。

20

## 実施例 7 3

- 内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてトルエン 1 リットル、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 2 0 m l 仕込み、反応器を 8 0 °C まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 1 2 k g / c m<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 1. 0 m m o l を投入し、続いて窒素下、室温でヘキサン溶液として 1 ヶ月間保存しておいた実施例 1 (1) で合成したイソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 2. 0  $\mu$  m o l を投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス (ペ
- 25

ンタフルオロフェニル) ボレート  $6.0 \mu\text{mol}$  を投入した。  $80^\circ\text{C}$  に温度を調節しながら、30分間重合を行った。

重合の結果、 $\text{SCB} = 24.8$ 、 $[\eta] = 1.18$ 、分子量 ( $M_w$ ) = 61000、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.9、融点が  $96.3^\circ\text{C}$  であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム  $1\text{mol}$  当たり、1時間当たり、 $3.51 \times 10^7 \text{ g}$  製造した。

#### 実施例 7 4

内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換  
10 後、溶媒としてトルエン 1 リットル、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 20 ml 仕込み、反応器を  $80^\circ\text{C}$  まで昇温した。昇温後、エチレン圧を  $12 \text{ kg/cm}^2$  に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム  $1.0 \text{ mmol}$  を投入し、続いて実施例 1 (1) で合成したイソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェ  
15 ノキシ) チタニウムジクロライド  $2.0 \mu\text{mol}$  を投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート  $1.0 \mu\text{mol}$  を投入した。  $80^\circ\text{C}$  に温度を調節しながら、30分間重合を行った。

重合の結果、 $\text{SCB} = 23.3$ 、 $[\eta] = 1.24$ 、分子量 ( $M_w$ ) = 67000、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.7、融点が  $96.7^\circ\text{C}$  であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム  $1\text{mol}$  当たり、1時間当たり、 $2.00 \times 10^7 \text{ g}$  製造した。

#### 実施例 7 5

内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換  
25 後、溶媒としてトルエン 1 リットル、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 20 ml 仕込み、反応器を  $40^\circ\text{C}$  まで昇温した。昇温後、エチレン圧を  $12 \text{ kg/cm}^2$  に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム  $1.0 \text{ mmol}$  を投入し、続いて実施例 1 (1) で合成したイソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノ

キシ) チタニウムジクロライド  $2.0 \mu\text{mol}$  を投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート  $6.0 \mu\text{mol}$  を投入した。 $40^\circ\text{C}$  に温度を調節しながら、 $10$  分間重合を行った。

重合の結果、 $\text{SCB} = 14.8$ 、 $[\eta] = 1.93$ 、分子量 ( $M_w$ ) =  $110000$ 、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) =  $2.1$ 、融点が  $103.8^\circ\text{C}$  であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム  $1\text{mol}$  当たり、 $1$  時間当たり、 $1.27 \times 10^8 \text{ g}$  製造した。

#### 実施例 7 6

10 内容積  $3$  リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてヘキサン  $1$  リットル、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を  $10 \text{ ml}$  仕込み、水素  $100 \text{ mmHg}$  を加え、反応器を  $80^\circ\text{C}$  まで昇温した。昇温後、エチレン圧を  $6 \text{ kg/cm}^2$  に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム  $1.0 \text{ mmol}$  を投入し、続いて実施例 6 4 で合成したジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド  $2.0 \mu\text{mol}$  を投入し、続いて N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート  $3.0 \mu\text{mol}$  を投入した。 $80^\circ\text{C}$  に温度を調節しながら、 $30$  分間重合を行った。

15 重合の結果、 $\text{SCB} = 27.2$ 、 $[\eta] = 1.69$ 、分子量 ( $M_w$ ) =  $99000$ 、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) =  $1.9$ 、融点が  $83.1^\circ\text{C}$  であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム  $1\text{mol}$  当たり、 $1$  時間当たり、 $1.50 \times 10^7 \text{ g}$  製造した。

#### 25 実施例 7 7

内容積  $3$  リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてヘキサン  $1$  リットル、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を  $20 \text{ ml}$  仕込み、水素  $200 \text{ mmHg}$  を加え、反応器を  $80^\circ\text{C}$  まで昇温した。昇温後、エチレン圧を  $12 \text{ kg/cm}^2$  に調節しながらフィードし、系内が安定した後、

トリイソブチルアルミニウム 0.75 mmol を投入し、続いて実施例 64 で合成したジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 0.5  $\mu$ mol を投入し、続いて N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 1.5  $\mu$ mol を投入した。80°C に温度を調節しながら、30 分間重合を行った。

重合の結果、SCB = 26.8、 $[\eta]$  = 2.22、分子量 (Mw) = 140000、分子量分布 (Mw/Mn) = 1.6、融点が 85.6°C であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、2.00  $\times 10^7$  g 製造した。

#### 実施例 78

内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてヘキサン 1 リットル、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 20 ml 仕込み、水素 100 mmHg を加え、反応器を 80°C まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 12 kg/cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 0.75 mmol を投入し、続いて実施例 64 で合成したジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 1.0  $\mu$ mol を投入し、続いて N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 2.0  $\mu$ mol を投入した。80°C に温度を調節しながら、30 分間重合を行った。

重合の結果、SCB = 24.7、 $[\eta]$  = 2.77、分子量 (Mw) = 170000、分子量分布 (Mw/Mn) = 1.8、融点が 87.4°C であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、3.60  $\times 10^7$  g 製造した。

#### 実施例 79

内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換



- 後、溶媒としてヘキサン 1 リットル、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 10 ml 仕込み、水素 100 mmHg を加え、反応器を 80°C まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 6 kg/cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 1.0 mmol を投入し、続いて実施例 64 で合成したジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 0.5  $\mu$ mol を投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 3.0  $\mu$ mol を投入した。80°C に温度を調節しながら、30 分間重合を行った。
- 10 重合の結果、SCB = 25.2、 $[\eta] = 1.80$ 、分子量 (Mw) = 110000、分子量分布 (Mw/Mn) = 1.8、融点が 84.8°C であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $4.00 \times 10^7$  g 製造した。

#### 15 実施例 80

- 内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてヘキサン 1 リットル、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 20 ml 仕込み、反応器を 80°C まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 12 kg/cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 1.0 mmol を投入し、続いて実施例 64 で合成したジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 2.0  $\mu$ mol を投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 6.0  $\mu$ mol を投入した。80°C に温度を調節しながら、30 分間重合を行った。
- 20 重合の結果、SCB = 24.5、 $[\eta] = 4.06$ 、融点が 84.9°C であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $3.88 \times 10^7$  g 製造した。

#### 実施例 81

- 内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてトルエン 1 リットル、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 20 ml 仕込み、反応器を 80°C まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 12 kg/cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリエチルアルミニウム 1.0 mmol を投入し、続いて実施例 64 で合成したジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 2.0  $\mu$ mol を投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 6.0  $\mu$ mol を投入した。80°C に温度を調節しながら、30 分間重合を行った。
- 10 重合の結果、SCB = 25.8、 $[\eta] = 2.97$ 、融点が 85.9°C であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $1.87 \times 10^7$  g 製造した。

#### 実施例 82

- 15 内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてトルエン 1 リットル、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 20 ml 仕込み、反応器を 80°C まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 12 kg/cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 1.0 mmol を投入し、続いて実施例 64 で合成したジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 1.0  $\mu$ mol を投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 6.0  $\mu$ mol を投入した。80°C に温度を調節しながら、30 分間重合を行った。
- 20 重合の結果、SCB = 27.2、 $[\eta] = 4.27$ 、融点が 84.1°C であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $8.70 \times 10^7$  g 製造した。

#### 実施例 83

内容積 0.4 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで

- 置換後、溶媒としてトルエン198ml、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1を2ml仕込み、反応器を60℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を6kg/cm<sup>2</sup>に調節しながらフィードし、系内が安定した後、メチルアルモキサン（東ソー・アクゾ社製PMAO）1.0mmolを投入し、続いて実施例64で合成したジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド1.0 $\mu$ molを投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート3.0 $\mu$ molを投入した。60℃に温度を調節しながら、10分間重合を行った。
- 10 重合の結果、SCB=28.3、 $[\eta]$ =3.01、融点が80.6℃であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を、チタニウム1mol当たり、1時間当たり、 $2.76 \times 10^7$  g製造した。

#### 実施例 8 4

- 15 内容積0.4リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてトルエン198ml、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1を2ml仕込み、反応器を60℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を6kg/cm<sup>2</sup>に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム0.25mmolを投入し、続いて実施例64で合成したジメチルシリル（テ
- 20 トラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド1.0 $\mu$ molを投入し、続いてトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン3.0 $\mu$ molを投入した。60℃に温度を調節しながら、10分間重合を行った。
- 重合の結果、SCB=25.4、 $[\eta]$ =4.45、融点が85.2℃であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を、チタニウム1mol当たり、1時間当たり、 $6.48 \times 10^6$  g製造した。

#### 実施例 8 5

内容積0.4リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで

- 置換後、溶媒としてヘキサン 198 ml、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1を 2 ml 仕込み、反応器を 60°C まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 6 kg/cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、メチルアルモキサン（東ソー・アクゾ社製 MMAO type 3 A、トルエン溶液）1.0 mmol を投入し、続いて実施例 64 で合成したジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド 1.0  $\mu$ mol を投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 3.0  $\mu$ mol を投入した。60°C に温度を調節しながら、10 分間重合を行った。
- 10 重合の結果、SCB = 24.7、 $[\eta] = 1.74$ 、分子量 (Mw) = 10000、分子量分布 (Mw/Mn) = 2.5、融点が 93.8°C であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $1.29 \times 10^7$  g 製造した。

#### 15 実施例 86

- 内容積 0.4 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてヘキサン 198 ml、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1を 2 ml 仕込み、反応器を 60°C まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 6 kg/cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、イソブチルアルモキサン（東ソー・アクゾ社製 PBAO）1.0 mmol を投入し、続いて実施例 64 で合成したジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド 1.0  $\mu$ mol を投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 3.0  $\mu$ mol を投入した。60°C に温度を調節しながら、10 分間重合を行った。
- 25 重合の結果、SCB = 35.0、 $[\eta] = 3.51$ 、融点が 74.1°C であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $3.67 \times 10^7$  g 製造した。

## 実施例 8 7

メチルアルモキサンのトルエン溶液（東ソー・アクゾ社製PMAO）を減圧下で溶媒を除去、乾燥させた。乾燥された固体のメチルアルモキサンを改めてトルエンに溶解した。

- 5 内容積 0.4 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてトルエン 198 ml、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 2 ml 仕込み、反応器を 60℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 6 kg/cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、上記の様に、処理し、乾燥、再溶解したメチルアルモキサンのトルエン溶液 1.0 mmol を投入し、
- 10 いて実施例 6 4 で合成したジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド 1.0  $\mu$ mol を投入し、続いてトリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 3.0  $\mu$ mol を投入した。60℃に温度を調節しながら、10 分間重合を行った。
- 15 重合の結果、SCB = 33.8、 $[\eta] = 3.54$ 、融点が 75.6℃であるエチレン-ヘキセン-1 共重合体を、チタニウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $3.21 \times 10^7$  g 製造した。

## 実施例 8 8

- 20 内容積 0.4 リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてトルエン 198 ml、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1 を 2 ml 仕込み、反応器を 60℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を 6 kg/cm<sup>2</sup> に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム 0.25 mmol を投入し、続いて実施例 6 4 で合成したジメチルシリル
- 25 （テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド 1.0  $\mu$ mol を投入し、続いて N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 3.0  $\mu$ mol を投入した。60℃に温度を調節しながら、10 分間重合を行った。
- 重合の結果、SCB = 31.4、 $[\eta] = 4.17$ 、融点が 83.0℃であ

るエチレン-ヘキセン-1共重合体を、チタニウム1mmol当たり、1時間当たり、 $3.56 \times 10^7$  g製造した。

#### 実施例 89

- 5 内容積0.4リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてヘキサン198ml、 $\alpha$ -オレフィンとしてヘキセン-1を2ml仕込み、反応器を60℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を6kg/cm<sup>2</sup>に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム0.25mmolを投入し、続いて実施例64で合成したジメチルシリル
- 10 (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド1.0 $\mu$ molを投入し、続いてN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート3.0 $\mu$ molを投入した。60℃に温度を調節しながら、10分間重合を行った。

重合の結果、SCB=29.0、 $[\eta] = 3.64$ 、融点が80.9℃であるエチレン-ヘキセン-1共重合体を、チタニウム1mmol当たり、1時間当たり、 $3.18 \times 10^7$  g製造した。

- 15

#### 実施例 90

- 還流管、3本の滴下ロート、温度計、モノマー吹き込み管の装着された2リットルのガラス製セパラブルフラスコを十分に窒素置換した後に、ヘキサン1リットルを仕込み、エチレンガスを8リットル/分、プロピレンガスを2リットル/分の速度で、吹き込み管を通して供給を開始し、更に外部水浴ジャケットにより内温を30℃に制御しながら、各ガスが十分に飽和しているのを確認した後、滴下ロートから、トリイソブチルアルミニウム0.25mmol (1mmol/
- 25 mlヘキサン溶液)、ヘキサンに溶解した実施例1(1)で合成したジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド0.001mmol、トルエンに溶解したトリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.005mmolの順に触媒を添加することにより、重合を開始した。30分経過

後 1 0 m l のエタノールを添加し、重合を停止した。重合停止後、ポリマーを含有するヘキサン溶液を減圧濃縮した後、1 リットルのエタノール溶媒中に添加することにより、ポリマーを析出させた。析出ポリマーは、8 0 °Cにおいて1 昼夜真空乾燥を行った。その結果、5 . 6 g のポリマーが得られた。分析の結果、ポリマー中にはプロピレン単位が 5 7 . 8 w t %、エチレン単位が 4 2 . 2 w t % 含有されており、また、ポリマーの極限粘度  $[\eta]$  は 5 . 6 4 d l / g であった。

#### 実施例 9 1

10 実施例 9 0 のエチレンとプロピレンの重合において、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン (ENB) を 8 m m o l 添加した以外は、実施例 9 0 と同様に重合を実施した。その結果、1 . 7 g のポリマーが得られた。分析の結果、ポリマー中にはプロピレン単位が 3 9 . 7 w t %、エチレン単位が 5 3 . 5 w t %、ENB 単位が 6 . 7 5 w t % 含有されており、また、ポリマーの極限粘度  $[\eta]$  は 5 . 6 4 d l / g であった。

#### 実施例 9 2

実施例 9 0 のエチレンとプロピレンの重合において、プロピレンの代わりにブテン - 1 を 0 . 0 6 リットル / 分の速度で供給し、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライドを 0 . 0 0 0 2 m m o l、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート を 0 . 0 0 1 m m o l 使用した以外は、実施例 9 0 と同様に重合を実施した。その結果、1 . 7 g のポリマーが得られた。分析の結果、ポリマー中にはブテン - 1 単位が 9 . 3 w t %、エチレン単位が 9 0 . 7 w t % 含有されており、また、ポリマーの極限粘度  $[\eta]$  は 5 . 9 9 d l / g であった。

#### 実施例 9 3

電磁式攪拌翼、温度計、触媒添加器の装着された内容積 2 リットルのステンレ

ス製オートクレーブを十分に窒素で置換した後、トルエン 800 ml、プロピレン 32 g、ENB 16 mmol、エチレン 50 g を仕込んだ。次いで外部温水ジャケットにより、内温を 60℃ に調整し、温度が安定した後触媒添加器より、トリイソブチルアルミニウム 0.50 mmol、ヘキサンに溶解した実施例 1

- 5 (1) で合成したジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 0.001 mmol、トルエンに溶解したトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 0.015 mmol の順に添加して重合を開始した。重合開始後 1 時間が経過した時点で、10 ml のエタノールを添加し重合を停止
- 10 した。重合停止後未反応のモノマーをパージした後、ポリマーの溶解したトルエン溶液を回収し、加熱濃縮した後約 1 リットルのエタノールに添加してポリマーを析出させた。析出したポリマーは、真空乾燥機中で 1 昼夜乾燥を行なった結果、53.2 g のポリマーが得られた。分析の結果、ポリマーの組成は、プロピレン単位が 30.8 wt%、エチレン単位が 66.7 wt%、ENB 単位が 2.5
- 15 wt% であった。また、極限粘度  $[\eta]$  は 5.98 dl/g であった。

#### 実施例 9 4

- 実施例 9 3 の重合において、ENB を使用せず、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライドを 0.0005 mmol とした以外は、実施例 9 3
- 20 と同様に重合を行った。その結果、40.6 g のポリマーが得られた。分析の結果、ポリマーの組成は、プロピレン単位が 32.4 wt%、エチレン単位が 67.6 wt% であった。また、極限粘度  $[\eta]$  は 5.21 dl/g であった。

#### 25 実施例 9 5

実施例 9 4 の重合において、プロピレンの代わりにブテン-1 を 120.0 g、エチレンを 59.0 g とし、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートを 0.002 mmol とし、更に保圧エチレンの吸収量が 3.0 g になった時点で重合を停止した事以外は、実施例 9 4 と同様にエチレン



とブテン-1の重合を行った。その結果、3.45 gのポリマーが得られた。分析の結果、ポリマーの組成は、ブテン-1単位が53.5 wt %、エチレン単位が46.5 wt %であった。また、極限粘度 $[\eta]$ は1.46 dl/gであった。

5

#### 実施例 9 6

実施例 9 5の重合において、ブテン-1を15.0 g、エチレンを43.0 g、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを0.003 mmol使用し、更に重合温度を80℃とした以外は、実施例 9 5と同様にエチレンとブテン-1の重合を行った。その結果、3.47 gのポリマーが得られた。分析の結果、ポリマーの組成は、ブテン-1単位が12.0 wt %、エチレン単位が88.0 wt %であった。また、極限粘度 $[\eta]$ は3.37 dl/gであった。

#### 15 実施例 9 7

実施例 9 5の重合において、エチレンを56 g、ブテン-1を56 gとし、更にENBを8 mmol使用し、また、ジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライドを0.002 mmol、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを0.0025 mmol、トリイソブチルアルミニウムを1.00 mmolとした以外は、実施例 9 5と同様に重合を行った。その結果、10.65 gのポリマーが得られた。分析の結果、ポリマーの組成は、ブテン-1単位が26.7 wt %、エチレン単位が71.8 wt %、ENB単位が1.46 wt %であった。また、極限粘度 $[\eta]$ は2.08 dl/gであった。

25

#### 実施例 9 8

還流管、3本の滴下ロート、温度計、モノマー吹き込み管の装着された2リットルのガラス製セパラブルフラスコを十分に窒素置換した後に、トルエン1リットルを仕込み、エチレンガスを8リットル/分、プロピレンガスを2リットル/

分の速度で、吹き込み管を通して供給を開始し、更に、外部水浴ジャケットにより内温を 30℃に制御しながら、各ガスが十分に飽和しているの確認した後、滴下ロートから、トリイソブチルアルミニウム 0.10 mmol (1 mmol / ml ヘキサン溶液)、ヘキサンに溶解した実施例 1 (1) で合成したイソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド 0.002 mmol、トルエンに溶解した、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 0.010 mmol の順に触媒を添加することにより、重合を開始した。30 分経過後 10 ml のエタノールを添加し、重合を停止した。重合停止後、ポリマーを含有する

5   ヘキサン溶液を減圧濃縮した後、1 リットルのエタノール溶媒中に添加することにより、ポリマーを析出させ、析出ポリマーは、80℃において 1 昼夜真空乾燥を行った。その結果、15.4 g のポリマーが得られた。分析の結果、ポリマー中にはプロピレン単位が、49.0 wt %、エチレン単位が 51.0 wt % 含有されており、また、ポリマーの極限粘度  $[\eta]$  は 0.50 dl / g であった。

10

15

#### 実施例 99

実施例 98 のエチレンとプロピレンの重合において、エチレンの供給速度を 7 リットル / 分に、プロピレンの供給速度を 1 リットル / 分に変更し、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) を 4 mmol 添加した以外は、実施例 98 と

20   同様に重合を実施した。その結果、6.6 g のポリマーが得られた。分析の結果、ポリマー中にはプロピレン単位が、39.0 wt %、エチレン単位が 59.3 wt %、ENB 単位が 1.75 wt % 含有されており、また、ポリマーの極限粘度  $[\eta]$  は 1.35 dl / g であった。

#### 25 実施例 100

実施例 98 のエチレンとプロピレンの重合において、プロピレンの代わりにブテン-1 を 0.11 リットル / 分の速度で供給した以外は、実施例 98 と同様に重合を実施した。その結果、4.2 g のポリマーが得られた。分析の結果、ポリマー中にはブテン-1 単位が 9.2 wt %、エチレン単位が 90.8 wt % 含有

されており、また、ポリマーの極限粘度  $[\eta]$  は  $1.70 \text{ dl/g}$  であった。

#### 実施例 101

実施例 100 のエチレンとブテン-1 の重合において、重合温度を  $60^\circ\text{C}$  とし、  
5 ブテン-1 の供給速度を  $0.13 \text{ リットル/分}$  とした以外は、実施例 100 と同様に重合を実施した。その結果、 $10.6 \text{ g}$  のポリマーが得られた。分析の結果、ポリマー中にはブテン-1 単位が  $9.2 \text{ wt\%}$ 、エチレン単位が  $90.8 \text{ wt\%}$  含有されており、また、ポリマーの極限粘度  $[\eta]$  は  $1.11 \text{ dl/g}$  であった。

10

#### 実施例 102

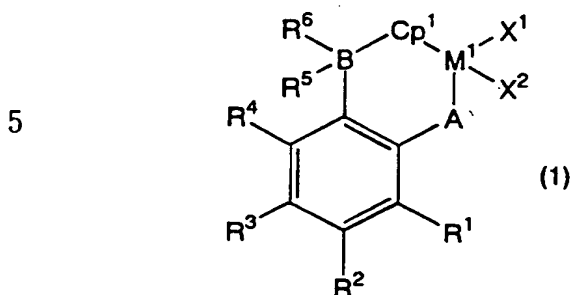
実施例 100 のエチレンとブテン-1 の重合において、トリイソブチルアルミニウムの代わりに、トリメチルアルミニウムを使用した以外は、実施例 100 と同様に重合を実施した。その結果、 $4.8 \text{ g}$  のポリマーが得られた。分析の結果、  
15 ポリマー中にはブテン-1 単位が  $11.4 \text{ wt\%}$ 、エチレン単位が  $88.6 \text{ wt\%}$  含有されており、また、ポリマーの極限粘度  $[\eta]$  は  $0.87 \text{ dl/g}$  であった。

#### 産業上の利用可能性

20 以上詳述したように、本発明によれば、ヘテロ原子を置換基に持つ芳香環とシクロペンタジエニル環を共有結合基で連結した配位子を持つ、飽和炭化水素溶媒に可溶な錯体、及び該錯体を含有する、工業的に有効な温度において高活性なオレフィン重合用触媒が得られる。また該触媒を用いて、高分子量で、組成分布の狭いオレフィン重合体、特に線状低密度ポリエチレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン  
25 共重合体ゴムおよびエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを効率よく製造することができる。

## 請求の範囲

## 1. 一般式 (1)



- (式中、M' は元素の周期律表の第 4 族の遷移金属原子を示し、A は元素の周期律表の第 16 族の原子を示し、B は元素の周期律表の第 14 族の原子を示す。Cp' はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基である。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～20 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～20 の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリールオキシ基または炭素原子数 2～20 の 2 置換アミノ基を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> は任意に結合して環を形成していてもよい。)

で示される遷移金属錯体。

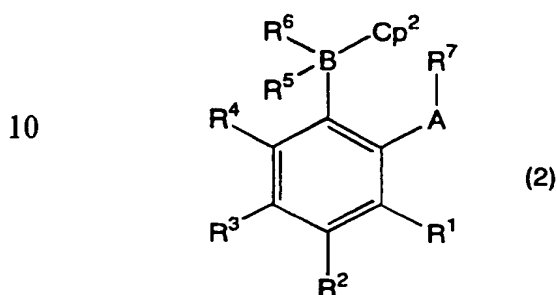
2. 一般式 (1) における A が酸素原子であることを特徴とする請求項 1 に記載の遷移金属錯体。

- 25 3. 一般式 (1) における R<sup>1</sup> がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～20 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール基またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～20 の置換シリル基であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の遷移金

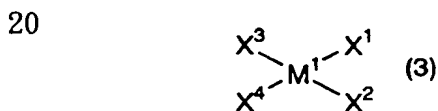
属錯体。

4. 一般式 (1) における  $X^1$ 、 $X^2$  がそれぞれ独立にハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～20 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のアラルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール基であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の遷移金属錯体。

5. 一般式 (2)



- 15 (式中、 $Cp^2$  はシクロペンタジエン骨格を有する基を示し、 $R^7$  はハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基または 3 置換シリル基を示す。A、B、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  はそれぞれ前記と同じ意味を示す。) で示される置換シクロペンタジエニル化合物および塩基を反応させたのち、一般式 (3)



- (式中、 $X^3$ 、 $X^4$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～20 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のアラルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～20 の置換シリル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素

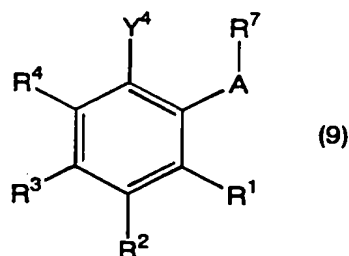
原子数 1 ～ 2 0 のアラルキルオキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 2 0 のアリールオキシ基または炭素原子数 2 ～ 2 0 の 2 置換アミノ基を示す。M<sup>1</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup> はそれぞれ前記と同じ意味を示す。）

5 5 示される遷移金属化合物を反応させることを特徴とする請求項 1 に記載の遷移金属錯体の製造方法。

6. 一般式 (2) で示される置換シクロペンタジエニル化合物を下記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の方法によって製造することを特徴とする請求項 5 に記載の遷移金属錯体の製造方法。

〔I〕一般式 (9)

10

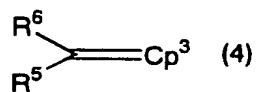


15

(式中、Y<sup>4</sup> はハロゲン原子を示す。A、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>7</sup> はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示されるハロゲン化アリール化合物および有機アルカリ金属塩もしくは金属マグネシウムを反応させたのち一般式 (4)

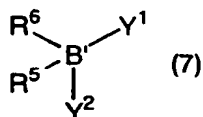
20



25 (式中、Cp<sup>3</sup> はシクロペンタジエニリデン骨格を有する基を示し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示されるシクロペンタジエニリデン化合物を反応させ、次いで水を反応させる方法。

〔Ⅱ〕一般式（９）で示されるハロゲン化アリール化合物および一般式（７）

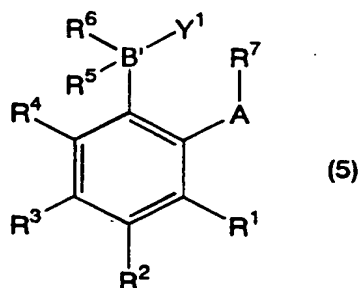


5

（式中、 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$  はそれぞれハロゲン原子を示し、 $\text{B}'$  は炭素原子以外の第 14 族の原子を示す。 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  はそれぞれ前記と同じ意味を示す。）

で示されるジハライド化合物を有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムの存在下に反応させて一般式（５）

10



15

（式中、 $\text{A}$ 、 $\text{B}'$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{Y}^1$  はそれぞれ前記と同じ意味を示す。）

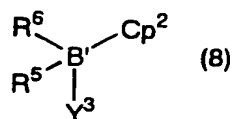
で示されるハライド化合物を得、次いで該ハライド化合物および一般式（６）



20 （式中、 $\text{M}^2$  はアルカリ金属原子を示し、 $\text{Cp}^2$  は前記と同じ意味を示す。）

で示されるシクロペンタジエニル金属塩を反応させる方法。

〔Ⅲ〕一般式（９）で示されるハロゲン化アリール化合物および一般式（８）



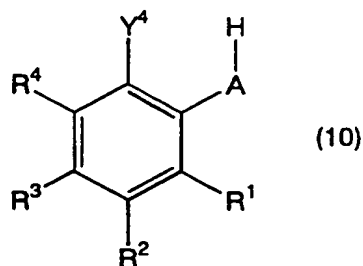
25

（式中、 $\text{Y}^3$  はハロゲン原子を示し、 $\text{B}'$ 、 $\text{Cp}^2$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  はそれぞれ前記と同じ意味を示す。）

で示されるハライド化合物を有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムの存在下に反応させる方法。

7. 一般式 (9) で示されるハロゲン化アリール化合物を、一般式 (10)

5



(式中、A、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $Y^4$  はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

10 で示されるハロゲン化アリール化合物および一般式 (11)



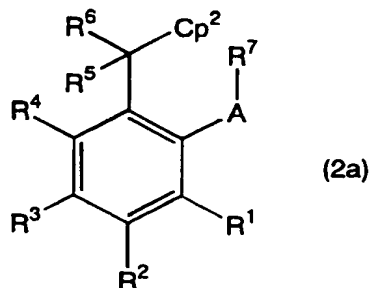
(式中、 $Y^5$  はハロゲン原子を示し、 $R^7$  は前記と同じ意味を示す。)

で示されるハロゲン化物を塩基の存在下に反応させて製造することを特徴とする請求項 6 に記載の遷移金属錯体の製造方法。

15 8. 一般式 (2) で示される置換シクロペンタジエニル化合物。

9. 一般式 (9) で示されるハロゲン化アリール化合物および有機アルカリ金属塩もしくは金属マグネシウムを反応させたのち一般式 (4) で示されるシクロペンタジエニリデン化合物を反応させ、次いで水を反応させることを特徴とする一般式 (2a)

20



25

(式中、A、 $Cp^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

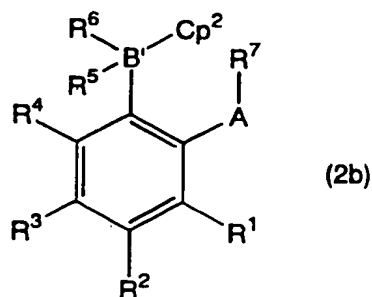
で示される置換シクロペンタジエニル化合物の製造方法。

10. 一般式 (9) で示されるハロゲン化アリール化合物を、一般式 (10)



で示されるハロゲン化アリール化合物および一般式(11)で示されるハロゲン化合物を塩基の存在下に反応させて製造することを特徴とする請求項9に記載の置換シクロペンタジエニル化合物の製造方法。

11. 一般式(5)で示されるハライド化合物および一般式(6)で示されるシクロペンタジエニル金属塩を反応させることを特徴とする一般式(2b)



(式中、A、B'、Cp<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>はそれぞれ前記と同じ意味を示す。)

で示される置換シクロペンタジエニル化合物の製造方法。

12. 一般式(5)で示されるハライド化合物を、一般式(9)で示されるハロゲン化アリール化合物および一般式(7)で示されるジハライド化合物を有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムの存在下に反応させて製造することを特徴とする請求項11に記載の置換シクロペンタジエニル化合物の製造方法。

13. 一般式(9)で示されるハロゲン化アリール化合物を、一般式(10)で示されるハロゲン化アリール化合物および一般式(11)で示されるハロゲン化合物を塩基の存在下に反応させて製造することを特徴とする請求項12に記載の置換シクロペンタジエニル化合物の製造方法。

14. 一般式(9)で示されるハロゲン化アリール化合物および一般式(8)で示されるハライド化合物を有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムの存在下に反応させて製造することを特徴とする一般式(2b)で示される置換シクロペンタジエニル化合物の製造方法。

15. 一般式(9)で示されるハロゲン化アリール化合物を、一般式(10)で示されるハロゲン化アリール化合物および一般式(11)で示されるハロゲン化合物を塩基の存在下に反応させて製造することを特徴とする請求項14に記載の

置換シクロペンタジエニル化合物の製造方法。

16. 一般式(5)で示されるハライド化合物。

17. 一般式(9)で示されるハロゲン化アリール化合物および一般式(7)で示されるジハライド化合物を有機アルカリ金属化合物もしくは金属マグネシウムの存在下に反応させることを特徴とする請求項16に記載のハライド化合物の製造方法。

18. 一般式(9)で示されるハロゲン化アリール化合物を、一般式(10)で示されるハロゲン化アリール化合物および一般式(11)で示されるハロゲン化合物を塩基の存在下に反応させて製造することを特徴とする請求項17に記載の製造方法。

19. 一般式(9)で示されるハロゲン化アリール化合物(ただし $R^1$ はアルケニル基を示す。 )。

20. 一般式(10)で示されるハロゲン化アリール化合物および一般式(11)で示されるハロゲン化合物(ただし $R^1$ はアルケニル基を示す。 )を塩基の存在下に反応させることを特徴とする請求項19に記載のハロゲン化アリール化合物の製造方法。

21. 請求項1～4のいずれかに記載する遷移金属錯体、及び下記化合物(A)よりなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

(A) 下記化合物(A1)～(A3)のいずれか、あるいはそれらの2～3種の混合物

(A1) 一般式 $E^1 \text{ } _a \text{ Al Z } _b \text{ } _c$ で示される有機アルミニウム化合物

(A2) 一般式 $\{ \text{Al} (E^2) - O - \}$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン

(A3) 一般式 $E^3 \text{ } \{ \text{Al} (E^3) - O - \}$ 、 $\text{Al E } ^3 \text{ } _2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、 $E^1 \sim E^3$ は炭素原子数1～8の炭化水素基であり、全ての $E^1$ 、全ての $E^2$ 及び全ての $E^3$ は同じであっても異なっても良い。Zは水素原子又はハロゲン原子を表し、全てのZは同じであっても異なっても良い。aは $0 < a \leq 3$ の数で、bは2以上の整数を、cは1以上の整数を表す。)

2 2. 請求項 1～4 のいずれかに記載する遷移金属錯体、下記化合物 (A) 及び (B) よりなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

(A) 下記化合物 (A 1) ～ (A 3) のいずれか、あるいはそれらの 2～3 種の混合物

- 5 (A 1) 一般式  $E^1 \text{ } _a A 1 Z_{3-a}$  で示される有機アルミニウム化合物  
 (A 2) 一般式  $\{A 1 (E^2) - O-\}$  で示される構造を有する環状のアルミノキサン  
 (A 3) 一般式  $E^3 \text{ } [A 1 (E^3) - O-] \text{ } _c A 1 E^3_{2-b}$  で示される構造を有する線状のアルミノキサン
- 10 (但し、 $E^1 \sim E^3$  は炭素原子数 1～8 の炭化水素基であり、全ての  $E^1$ 、全ての  $E^2$  及び全ての  $E^3$  は同じであっても異なっても良い。Z は水素原子又はハロゲン原子を表し、全ての Z は同じであっても異なっても良い。a は  $0 < a \leq 3$  の数で、b は 2 以上の整数を、c は 1 以上の整数を表す。)

(B) 下記化合物 (B 1) ～ (B 3) のいずれか

- 15 (B 1) 一般式  $B Q^1 Q^2 Q^3$  で表されるホウ素化合物、  
 (B 2) 一般式  $Z^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物、  
 (B 3) 一般式  $(L-H)^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物

- (但し、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$  はハロゲン原子、  
 20 炭素原子数 1～20 の炭化水素基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数 1～20 の置換シリル基、炭素原子数 1～20 のアルコキシ基または炭素原子数 2～20 の 2 置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なってもよい。)

- 2 3. 化合物 (A) がトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム  
 25 又はメチルアルミノキサンであることを特徴とする請求項 2 1 または 2 2 に記載のオレフィン重合用触媒。

2 4. 請求項 2 1～2 3 のいずれかに記載のオレフィン重合触媒を用いることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

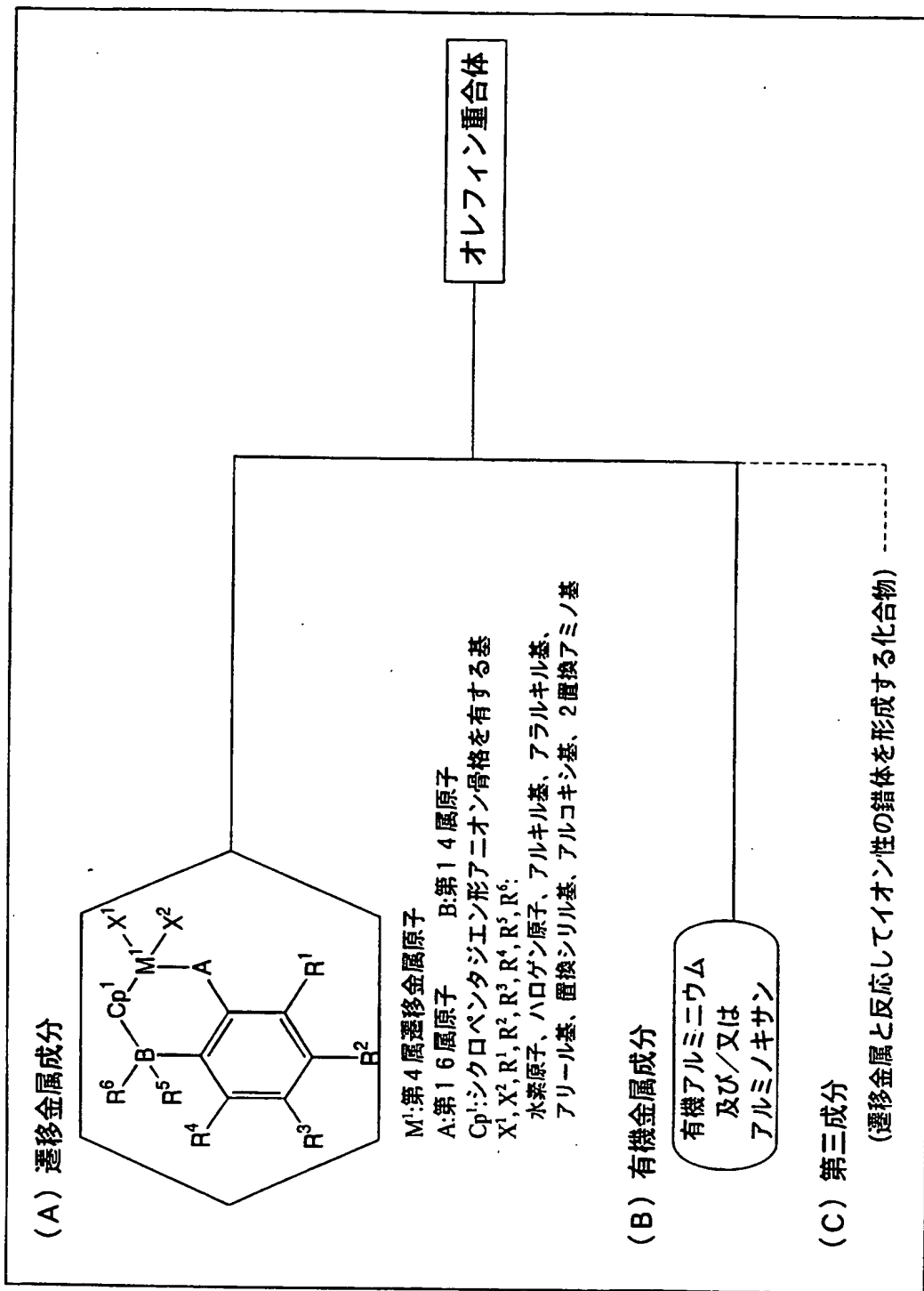
2 5. オレフィン重合体がエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体であることを特

徴とする請求項 2 4 記載のオレフィン重合体の製造方法。

2 6. オレフィン重合体がエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムであることを特徴とする請求項 2 4 記載のオレフィン重合体の製造方法。

2 7. オレフィン重合体がエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体  
5 ゴムであることを特徴とする請求項 2 4 記載のオレフィン重合体の製造方法。

FIG.1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01975

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C07F7/28, C07F17/00, C07C43/215, C07C41/30, C07F7/08,  
C07F7/12, C08F4/642, C08F10/00, C07B61/00, B01J31/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C07F7/28, C07F17/00, C07C43/215, C07C41/30, C07F7/08,  
C07F7/12, C08F4/642, C08F10/00, C07B61/00, B01J31/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-80683, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), March 22, 1994 (22. 03. 94) (Family: none)	1 - 5, 21 - 27
X A	Chem. Abstr., Vol. 112, No. 5, 29 January 1990 (Columbus, OH, USA), page 529, the abstract No. 35314p, Liu, Yulong et al., 'Synthesis and proton NMR spectra of substituted cyclopentadienes,' Gaodeng Zuexiao Huaxue Xuebao 1989, 10(5), 546-8 (Ch)	6, 8-10 11 - 15
X	Chem. Abstr., Vol. 102, No. 3, 21 January 1985 (Columbus, OH, USA), page 703, the abstract No. 23703g, Lapkin, I.I et al. 'Chemical activity and spatial accessibility. XVII. Reaction of arylchlorosilanes with o-alkoxyphenylmangesium bromides,' Zh. Obshch. Khim. 1984, 54(9), 2039-42 (Russ)	16 - 18
X	JP, 1-236205, A (Hitachi, Ltd.), September 21, 1989 (21. 09. 89) (Family: none)	7, 19-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
October 4, 1996 (04. 10. 96)

Date of mailing of the international search report  
October 22, 1996 (22. 10. 96)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01975

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim N .
X	JP, 62-106050, A (Showa Denko K.K.), May 16, 1987 (16. 05. 87) (Family: none)	7, 19-20
X	JP, 61-68435, A (Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.), April 8, 1986 (08. 04. 86) (Family: none)	7, 19-20

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C07F7/28, C07F17/00, C07C43/215, C07C41/30, C07F7/08, C07F7/12  
C08F4/642, C08F10/00, C07B61/00, B01J31/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C07F7/28, C07F17/00, C07C43/215, C07C41/30, C07F7/08, C07F7/12  
C08F4/642, C08F10/00, C07B61/00, B01J31/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-80683, A (三井東圧化学株式会社) 22. 3月. 1994 (22. 03. 94) (ファミリーなし)	1-5, 21-27
X A	Chem. abstr., Vol. 112, No. 5, 29 January 1990 (Columbus, OH, USA), page 529, the abstract No. 35314p, Liu, Yulong et al., 'Synthesis and proton NMR spectra of substituted cyclopentadienes,' Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao 1989, 10(5), 546-8 (Ch)	6, 8-10 11-15
X	Chem. abstr., Vol. 102, No. 3, 21 January 1985 (Columbus, OH, USA), page 703, the abstract No. 24703g, Lapkin, I. I et al., 'Chemical activity and spatial accessibility. XVII. Reaction of arylchlorosilanes with o-alkoxyphenylmagnesium bromides,' Zh. Obshch. Khim. 1984, 54(9), 2039-42 (Russ)	16-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 10. 96

国際調査報告の発送日

22.10.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福井 悟

印

4H

9450

電話番号 03-3581-1101 内線 3443



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 1-236205, A (株式会社日立製作所) 21. 9月. 1989 (21. 09. 89) (ファミリーなし)	7, 19-20
X	J P, 62-106050, A (昭和電工株式会社) 16. 5月. 1987 (16. 05. 87) (ファミリーなし)	7, 19-20
X	J P, 61-68435, A (山陽国策パルプ株式会社) 8. 4月. 1986 (08. 04. 86) (ファミリーなし)	7, 19-20

## PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**  
**NOTIFICATION OF TRANSMITTAL**  
**OF COPIES OF TRANSLATION**  
**OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY**  
**EXAMINATION REPORT**

(PCT Rule 72.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

AOYAMA, Tamotsu  
 Aoyama & Partners  
 IMP Building  
 3-7, Shiromi 1-chome  
 Chuo-ku, Osaka-shi  
 Osaka 540  
 JAPON

Date of mailing (day/month/year)

03 December 1998 (03.12.98)

10.12.14

Applicant's or agent's file reference

660669

**IMPORTANT NOTIFICATION**

International application No.

PCT/JP98/00110

International filing date (day/month/year)

14 January 1998 (14.01.98)

Applicant

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED et al

**1. Transmittal of the translation to the applicant.**

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

**2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.**

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

EP,US

The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

None

**3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).**

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.

The International Bureau of WIPO  
 34, chemin des Colombettes  
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Sean Taylor

Telephone No. (41-22) 338.83.38



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 660669	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP98/00110	International filing date (day/month/year) 14 January 1998 (14.01.1998)	Priority date (day/month/year) 14 January 1997 (14.01.1997)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07F 1/02, C07F1/04, C07F1/06, C07F3/02, C07F3/04, C07C 43/215, C07C41/30, C07C319/20, C07F 7/08, C07F7/18		
Applicant SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 06 August 1998 (06.08.1998)	Date of completion of this report 21 October 1998 (21.10.1998)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP98/00110

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/JP98/00110

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;  
citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 25 August 1998 (25.08.98)	
<b>International application No.</b> PCT/JP98/00110	<b>Applicant's or agent's file reference</b> 660669
<b>International filing date (day/month/year)</b> 14 January 1998 (14.01.98)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 14 January 1997 (14.01.97)
<b>Applicant</b> ODA, Yoshiaki et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

06 August 1998 (06.08.98)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	<b>Authorized officer</b>  Sean Taylor
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
DOCUMENT TRANSMITTED

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

03 December 1998 (03.12.98)

International application No.

PCT/JP98/00110

International filing date (day/month/year)

14 January 1998 (14.01.98)

Applicant

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED et al

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof:

\_\_\_\_\_ copy of the English translation of the international preliminary examination report (Article 36(3)(a))

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Sean Taylor

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

3  
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 660669	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP98/00110	International filing date (day/month/year) 14 January 1998 (14.01.1998)	Priority date (day/month/year) 14 January 1997 (14.01.1997)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07F 1/02, C07F1/04, C07F1/06, C07F3/02, C07F3/04, C07C 43/215, C07C41/30, C07C319/20, C07F 7/08, C07F7/18		
Applicant SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>          </u> sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 06 August 1998 (06.08.1998)	Date of completion of this report 21 October 1998 (21.10.1998)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP98/00110

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/JP98/00110

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

特 許 協 力 条 約

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 03 NOV 1998

WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 660669	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 98/00110	国際出願日 (日.月.年) 14.01.98	優先日 (日.月.年) 14.01.97
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. <sup>6</sup> C07F1/02, C07F1/04, C07F1/06, C07F3/02, C07F3/04, C07C43/215, C07C41/30, C07C319/20, C07F7/08, C07F7/18		
出願人 (氏名又は名称) 住友化学工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 06.08.98	国際予備審査報告を作成した日 21.10.98	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤原 浩子 電話番号 03-3581-1101 内線 3444	4 H 9546

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (1994年1月)

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とする)

☒ 出願時の国際出願書類

<input type="checkbox"/> 明細書	第	_____	ページ、	出願時のもの
明細書	第	_____	ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書	第	_____	ページ、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの
明細書	第	_____	ページ、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの

<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第	_____	項、	出願時に提出されたもの
請求の範囲	第	_____	項、	PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲	第	_____	項、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲	第	_____	項、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの
請求の範囲	第	_____	項、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの

<input type="checkbox"/> 図面	第	_____	ページ/図、	出願時に提出されたもの
図面	第	_____	ページ/図、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面	第	_____	ページ/図、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの
図面	第	_____	ページ/図、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 補正により、下記の書類が削除された。

<input type="checkbox"/> 明細書	第	_____	ページ
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第	_____	項
<input type="checkbox"/> 図面	第	_____	ページ/図

3. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

4. 追加の意見(必要ならば)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 1-20

有

請求の範囲

無

進歩性 (I S)

請求の範囲 1-20

有

請求の範囲

無

産業上の利用可能性 (I A)

請求の範囲 1-20

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明

PCT

EP



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 660669	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP98/00110	国際出願日 (日.月.年) 14.01.98	優先日 (日.月.年) 14.01.97
出願人(氏名又は名称) 住友化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。
2. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。
3. ☐ この国際出願は、ヌクレオチド及び/又はアミノ酸配列リストを含んでおり、次の配列リストに基づき国際調査を行った。
  - ☐ この国際出願と共に提出されたもの
  - ☐ 出願人がこの国際出願とは別に提出したもの
  - ☐ しかし、出願時の国際出願の開示の範囲を越える事項を含まない旨を記載した書面が添付されていない
  - ☐ この国際調査機関が書換えたもの

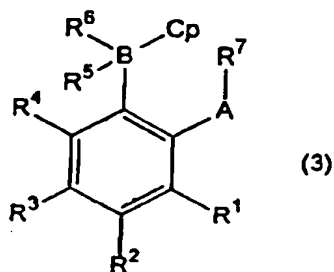
4. 発明の名称は
  - ☒ 出願人が提出したものを承認する。
  - ☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は
  - ☐ 出願人が提出したものを承認する。
  - ☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
第 \_\_\_\_\_ 図とする。
  - ☐ 出願人が示したとおりである。
  - ☒ なし
  - ☐ 出願人は図を示さなかった。
  - ☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

## 第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

本発明は、シクロペンタジエン類と金属水素化物を、アミン化合物の存在下に反応させることにより、シクロペンタジエニル金属塩を製造する方法及びこの反応を利用して、下記式(3)のシクロペンタジエン誘導体を製造する方法である。



(式中、Aは元素の周期律表の第16族の原子を、Bは第14族の原子を示し、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれアルキル基等を、 $R^7$ は炭化水素基又は3置換シリル基を示す。)

本発明の方法によれば、高価な試剤、低温設備を使用せずに広範囲のシクロペンタジエニル金属塩を、さらにはシクロペンタジエン誘導体を高転化率かつ高選択率で製造することができる。

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>6</sup> C07F1/02, C07F1/04, C07F1/06, C07F3/02, C07F3/04,  
C07C43/215, C07C41/30, C07C319/20, C07F7/08, C07F7/18

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>6</sup> C07F1/02, C07F1/04, C07F1/06, C07F3/02, C07F3/04,  
C07C43/215, C07C41/30, C07C319/20, C07F7/08, C07F7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN), BEILSTEIN (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 1-213289, A (昭和電工株式会社) 28.8月.1989 (28.08.89) 実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	US, 4492655, A (Rhone-Poulenc, Inc.) 8.1月.1985(08. 01.85) 実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	社団法人 日本化学会編、第4版実験化学講座18 有機金属錯体、 丸善株式会社、1991、p.24-26	1-10
A	PLENIO Herbert, 'Polycyclopentadienyls', Journal of Organometallic Chemistry, 1992, 435, p.21-28	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.04.98

国際調査報告の発送日

12.05.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子



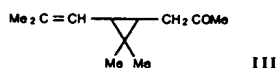
4 H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Chem. Abstr., Vol.112, No.5, 29 January 1990 (Columbus, OH, USA), page 529, the abstract No.35314p, LIU Yulong et al., 'Synthesis and proton NMR spectra of substituted cyclopentadienes,' Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 1989, 10(5), 546-8 (Ch)	11-20
P	WO, 97/3992, A1 (住友化学工業株式会社) 6.2月.1997 (06.02.97) 特許請求の範囲第6項、第26頁 & JP, 9-87313, A	11-20



III

CHCH<sub>2</sub>CM<sub>2</sub>CH:CHCOMe (I) in the presence of  $\beta$ -cyclodextrin (II) gave the cis and trans isomers of cyclopropane deriv. III. In the absence of II, I was converted to its cis isomer. A mechanism was proposed.

112: 35313n Decarboxylation of sodium 1-nitrocyclopropane=carboxylates. A facile synthesis of nitrocyclopropanes. O'Bannon, P. E.; Dailey, William P. (Dep. Chem., Univ. Pennsylvania, Philadelphia, PA 19104-6323 USA). *J. Org. Chem.* 1990, 55(1), 353-5 (Eng). The sapon. of Et 1-nitrocyclopropanecarboxylates yields the corresponding sodium carboxylates which may be decarboxylated under mild conditions in wet DMSO soln. to produce nitrocyclopropanes in high yield.

112: 35314p Synthesis and proton NMR spectra of substituted cyclopentadienes. Liu, Yulong; Chen, Shoushan (Appl. Chem. Inst., Anhui Univ., Hefei, Peop. Rep. China). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* 1989, 10(5), 546-8 (Ch). Cyclopentadienes I [R,

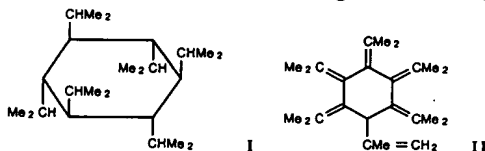


R<sup>1</sup> = Me, Et, Pr, Me<sub>2</sub>CH, RR<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>; R<sup>2</sup> = Ph, 2-, 3-, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> were prepd. in 49.6-76.3% yield by addn. of fulvenes II with R<sup>2</sup>Li. Proton NMR of I was reported.

112: 35315q An anionic 3 + 2 cyclization-elimination route to cyclopentenes. Burg, Douglas Alan (Univ. Illinois, Urbana, IL USA). 1988, 110 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms Int., Order No. DA8908633. From *Diss. Abstr. Int. B* 1989, 50(2), 566.

112: 35316r Chemistry of singlet oxygen: photooxidation of fulvenes. Lin, Feng (Univ. California, Los Angeles, CA USA). 1989, 261 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms Int., Order No. DA8910300. From *Diss. Abstr. Int. B* 1989, 50(2), 571.

112: 35317s all-trans-1,2,3,4,5,6-Hexaisopropylcyclohexane: an all-axial hexaalkyl cyclohexane. Goren, Zafir; Biali, Silvio E. (Dep. Org. Chem., Hebrew Univ. Jerusalem, 91904 Jerusalem, Israel). *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112(2), 893-4 (Eng). All-trans-1,2,3,4,5,6-



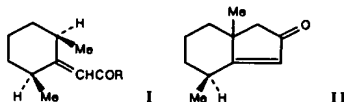
6-hexaisopropylcyclohexane (I) was synthesized by exhaustive catalytic hydrogenation (Rh/alumina and Pd/C, 950 psi H<sub>2</sub>, 130°) of the dodecamethyl[6]radialene isomer II. X-ray diffraction of a single crystal of I shows that the mol. adopts a chair conformation in which all the iso-Pr groups are located at axial positions and direct their methine proton towards the center of the ring. Mol. mechanics calcs. indicate that the crystal conformation is of lower energy than any of the conformations in which the iso-Pr groups adopt the equatorial positions.

112: 35318t Vicinal functionalization of olefins by sulfonate=activated chlorine and alkyl hypochlorite. Magerramov, A. M. (USSR). *Sintezy i Issled. Funkts. Zameshen. Soed., Baku* 1988, 73-7 (Russ). From *Ref. Zh., Khim.* 1989, Abstr. No. 12Zh135. Title only translated.

112: 35319u The role of dinuclear nickel complexes in alkyne oligomerization. Lawrie, Christophe Jose Crawford (Cornell Univ., Ithaca, NY USA). 1989, 191 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms Int., Order No. DA8915113. From *Diss. Abstr. Int. B* 1989, 50(3), 953.

112: 35320n The thermal chemistry of bicyclo[3.2.0]hept-2-ene. Belfield, Kevin Donald (Syracuse Univ., Syracuse, NY USA). 1988, 158 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms Int., Order No. DA8901796. From *Diss. Abstr. Int. B* 1989, 49(11), 4818.

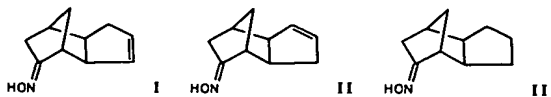
112: 35321p A new, general cyclopentenone synthesis. Ceccherelli, Paolo; Curini, Massimo; Marcotullio, Maria Carla; Rosati, Ornello; Wenkert, Ernest (Fac. Farm., Univ. Perugia, 06100 Perugia, Italy). *J. Org. Chem.* 1990, 55(1), 311-15 (Eng). Rh(II)-catalyzed



intramol. C-H insertion of diazomethyl ketones, prepd. from  $\alpha,\beta$ -unsatd. acids, gave cyclopentenones. E.g., Reformatskii reaction of cis- and trans-2,6-dimethylcyclohexanone and O-acylation of the resulting hydroxy esters gave diesters. EtO-induced elimination of HOAc from the latter gave olefinic esters, e.g., I (R = OEt). Alk. hydrolysis of the latter gave the acid I (R = OH). Treatment of the Na salts of the latter acid with oxalyl chloride gave the acid chloride, whose exposure to CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> and Et<sub>3</sub>N gave the diazo ketone I (R = CHN<sub>2</sub>). Decompn. of the latter in the presence of dirhodium tetracetate gave the cyclopentenone II.

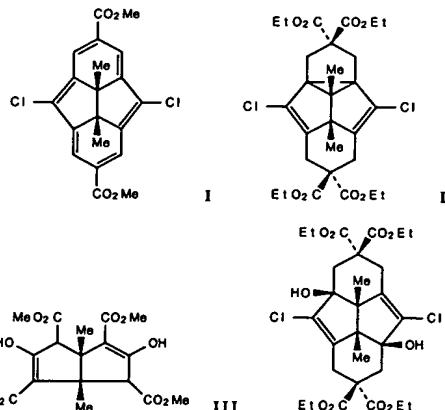
112: 35322q Study of addition of chloro ethers to 1,5-cyclooctadiene. Rasulova, S. A.; Gadzhiev, M. M. (USSR). *Sintezy i Issled. Funkts. Zameshen. Soed., Baku* 1988, 87-9 (Russ). From *Ref. Zh., Khim.* 1989, Abstr. No. 12Zh137. Title only translated.

112: 35323r Beckmann reaction of cage substrates. IV. Reaction of tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decane-based ketoximes with thionyl chloride. Klimko, Yu. E.; Isaev, S. D.; Vul'fson, N. S.; Zaharz, P.; Vodicka, L.; Yurchenko, A. G. (Prague Chem.-Technol. Inst., Prague, Czech.). *Zh. Org. Khim.* 1989, 25(5), 984-90 (Russ). Reaction of



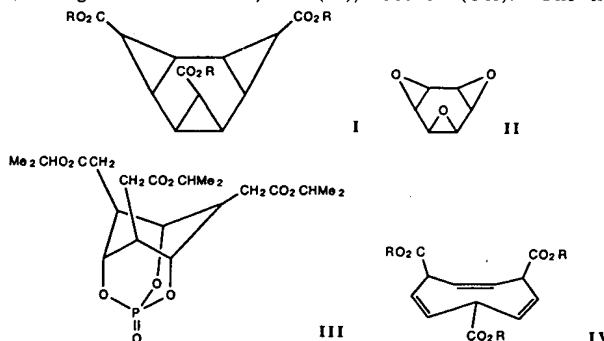
title cage compds. I-III with SOCl<sub>2</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> or Et<sub>2</sub>O gave mixts. of products from rearrangement (lactams) and ring cleavage (unsatd. nitriles and isomeric chloronitriles). The unsatd. products were hydrogenated over PtO<sub>2</sub>.

112: 35324s From a bicyclo[3.3.0]octane skeleton to multiply bridged [12]annulenes and semibullvalenes. Kohnz, Harald; Muellen, Klaus; Duell, B. (Inst. Org. Chem., Univ. Mainz, D-6500 Mainz, 1 Fed. Rep. Ger.). *Angew. Chem.* 1989, 101(10), 1375-7 (Ger). The annulene I and the semibullvalene II were prepd. from



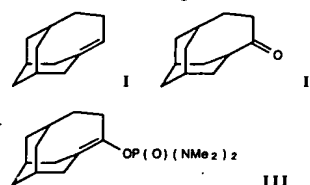
the pentalenetetracarboxylate III and KCH(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub> via the common intermediate IV. II undergoes extremely fast Cope rearrangement with a free enthalpy of activation,  $\Delta G^\ddagger_{103}$  of ~16 kJ/mol.

112: 35325t Stabilized cis-tris- $\sigma$ -homobenzene - synthesis, [ $\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2$ ]-cycloreversions. Braschwitz, Wolf Dieter; Otten, Thomas; Ruecker, Christoph; Fritz, Hans; Prinzbach, Horst (Inst. Org. Chem. Biochem., Univ. Freiburg, D-7800 Freiburg, Fed. Rep. Ger.). *Angew. Chem.* 1989, 101(10), 1383-6 (Ger). The title



homobenzenes I (R = CHMe<sub>2</sub>, H, Me) were prepd. from the trioxide II via stepwise cyclization of the phosphate deriv. III. On heating I (R = CHMe<sub>2</sub>, Me) underwent cycloreversion to give cyclononatriene IV.

112: 35326u Synthesis of 1,1-bishomoadamant-3-ene (tricyclo[5.3.1.1<sup>3,9</sup>]dodec-3-ene). Ward, Harry D.; Murray, Roger K., Jr. (Dep. Chem. Biochem., Univ. Delaware, Newark, DE 19716 USA). *J. Org. Chem.* 1990, 55(1), 81-4 (Eng). The title tricyclic olefin (I)



was prepd. from ketone II. II was treated with (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P(O)Cl and LiN(CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> to give unsatd. ester III, and treatment of III with Li-NH<sub>3</sub> gave I. The olefinic strain of I was calcd.

112: 35327v The reactions of 1,4-dihalocubanes with organolithiums. The case for 1,4-cubadiyl. Eaton, Philip E.; Tsanaktsidis, John (Dep. Chem., Univ. Chicago, Chicago, IL 60637 USA). *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112(2), 876-8 (Eng). 4-Substituted iodocubanes

*Journal of Organometallic Chemistry*, 435 (1992) 21–28  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22673

## Polycyclopentadienyls: synthesis of arylsilylcyclopentadienyl compounds and their $\eta^5$ -complexes with tungsten

Herbert Plenio

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstr. 21, 7800 Freiburg (Germany)*

(Received January 13, 1992)

### Abstract

A general route to arylsilylcyclopentadienyl compounds starting from 1,4- $C_6H_4Br_2$ , 2,6- $C_5NH_3Br_2$  and 1,3,5- $C_6H_3Br_3$  is described. The aryl bromides were treated with  $Mg/ClSiMe_2H$  to give the aryltrimethylsilanes 1,4- $C_6H_4(SiMe_2H)_2$ , 2,6- $C_5NH_3(SiMe_2H)_2$ , and 1,3,5- $C_6H_3(SiMe_2H)_3$  which after reaction with  $Cl_2$  or  $Br_2$  yielded the aryltrimethylsilyl halides 1,4- $C_6H_4(SiMe_2Br)_2$ , 2,6- $C_5NH_3(SiMe_2Br)_2$ , 1,3,5- $C_6H_3(SiMe_2X)_3$  ( $X = Br$  or  $Cl$ ) in excellent yields. The halide can be replaced by various cyclopentadienides to give aryltrimethylsilylcyclopentadienes of the general type 1,4- $C_6H_4(SiMe_2Cp)_2$  and 1,3,5- $C_6H_3(SiMe_2Cp)_3$  ( $Cp = C_5H_5$  (8,11),  $C_5H_3(t-C_4H_9)_2$  (9,12),  $C_5HMe_4$  (10,13)). Compounds  $C_6H_5(SiMe_2(C_5H_5))$ , 1,4- $C_6H_4(SiMe_2(C_5H_5))_2$  (8) and 1,3,5- $C_6H_3(SiMe_2(C_5H_5))_3$  (11) were in turn treated with  $NaH$ ,  $(MeCN)_3W(CO)_3$ , and  $MeI$  to give the  $\eta^5$ -bound complexes  $C_6H_5(SiMe_2(C_5H_4)W(CO)_3Me)$  (14), 1,4- $C_6H_4(SiMe_2(C_5H_4)W(CO)_3Me)_2$  (15), 1,3,5- $C_6H_3(SiMe_2(C_5H_4)W(CO)_3Me)_3$  (16), which contain up to three half-sandwich units within one molecule.

### Introduction

Ever since the discovery of ferrocene [1], cyclopentadienyls [2] have been among the most important ligands in transition metal chemistry [3]. Recently more attention has been given to ligands that contain more than one cyclopentadiene unit [4]. Novel properties could be expected to result from the cooperation of several metals held in close proximity [5]. In the main three types of ligands containing two cyclopentadienyl (Cp) groups have been used, viz. fulvalene [5,6],  $CpCH_2Cp$  [7] and  $CpSiMe_2Cp$  [8]. Only a few metal complexes incorporating three cyclopentadienyl units are known [9,10]. Free ligands of this type are extremely rare [11]. In this paper I describe the synthesis of compounds containing two or

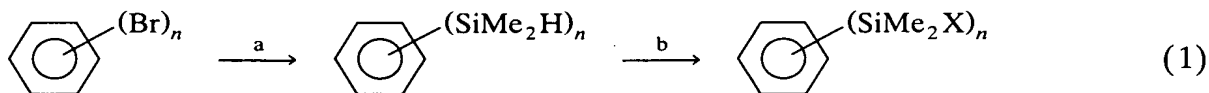
Correspondence to: Dr. H. Plenio, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstr. 21, 7800 Freiburg, Germany.

three cyclopentadienyl moieties and their transformation into organometallic compounds with two or three half-sandwich units. Our objective is first to synthesize species containing several cyclopentadienyl units linked to a common backbone (the benzene ring) via chains of variable length [10] and then attach metal entities to the polyfunctional ligand. This approach should in principle be applicable to all metals that form stable metallocenes. An alternative approach would be to use cyclopentadienyl-centered reactivity to connect preformed metallocene units to an organic backbone. This route has been used [11] for compounds such as  $(C_5H_4Li)Mn(CO)_3$  and  $(C_5H_5)Fe(C_5H_4Li)$ , but is limited to only a few metal complexes. With cyclopentadienyl ligands other than  $C_5H_5$  the situation becomes more complicated as the reactive sites at the ring are less accessible and no longer equivalent.

## Results

For the synthesis of compounds containing several cyclopentadienyl groups linked to an aromatic backbone we chose arylsilyl halides as the connecting units. Although benzyl halides usually are well suited for nucleophilic substitution, substituted cyclopentadienes (especially those with sterically demanding substituents) form anions of high basicity and low nucleophilicity that are not well suited for C–C bond formation [13]. The reaction of  $NaC_5H_5$  with benzyl halides proceeds smoothly, but the products are rather unstable with respect to Diels–Alder dimerization [14]. The greater bulk of the  $PhSiMe_2$  group compared with  $PhCH_2$  leads to a decrease in the rate of this unwanted side reaction.

The arylsilyl halide precursors were prepared as outlined in eq. 1.

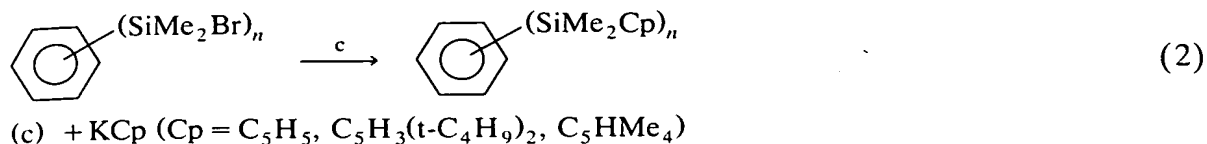


(a) +  $\text{ClSiMe}_2\text{H}$ , Mg; (b) +  $\text{X}_2$  (X = Cl, Br)

Following a general procedure by Fink [15], the aryl bromides 1,4- $C_6H_4Br_2$ , 2,6- $C_5NH_3Br_2$  and 1,3,5- $C_6H_3Br_3$  were converted into the corresponding arylsilanes 1,4- $C_6H_4(\text{SiMe}_2H)_2$ , 2,6- $C_5NH_3(\text{SiMe}_2H)_2$  and 1,3,5- $C_6H_3(\text{SiMe}_2H)_3$  by reaction with  $\text{ClSiMe}_2\text{H}/\text{Mg}$ . The compounds 2,6-bis(dimethylsilyl)pyridine and 1,3,5-tris(dimethylsilyl)benzene were obtained in yields of 85 and 75%, respectively. Arylsilanes of this type can be readily converted into the corresponding arylsilyl bromides or chlorides. For this purpose the arylsilanes were dissolved in  $\text{CCl}_4$ , cooled to  $0^\circ\text{C}$  and treated with a solution of elemental bromine in  $\text{CCl}_4$  or with chlorine gas; the reactions gave almost quantitative yields of the corresponding halosilanes, showing that no significant silicon–carbon bond cleavage had occurred. However, in the case of 2,6-bis(dimethylsilyl)pyridine it was necessary to carry out the reaction in the presence of a fivefold excess of pyridine, to prevent the precipitation of the silane as the insoluble hydrobromide. Halosilanes in amounts of 100 g or more are readily available by this route and are ideal starting materials for the synthesis of molecules containing several cyclopentadienyl groups.

In our initial attempts we treated  $NaC_5H_5$  with 1,4- $C_6H_4(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$  and obtained the desired product 1,4- $C_6H_4(\text{SiMe}_2(C_5H_5))_2$  (8), but the yields (ca. 15%) were unsatisfactory. However, when silyl bromides were used instead of the

silyl chlorides and  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  was replaced by  $\text{KC}_5\text{H}_5$ , there was a substantial increase in the yields of the silylcyclopentadienes (*e.g.* that of **8** was 75%). A solution of the arylbromosilane in THF was reacted with  $\text{KC}_5\text{H}_5$  at room temperature, and in 3 h the reaction was complete (eq. 2).



Cp =	$\text{C}_5\text{H}_5$	$\text{C}_5\text{H}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$	$\text{C}_5\text{HMe}_4$
1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{Cp})_2$	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{Cp})_3$	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>

Compounds **8** and **11** are only moderately stable at room temperature and are best stored at  $-30^\circ\text{C}$ .

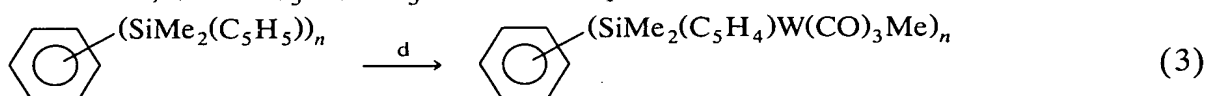
A similar procedure was used for  $\text{Cp} = 1,3\text{-}(\text{t-Bu})_2\text{C}_5\text{H}_3, \text{HC}_5\text{Me}_4$ ; in these cases the relevant potassium salts were allowed to react overnight with the bromosilanes in refluxing THF (eq. 2). Compounds containing two or three cyclopentadienyl groups are produced in good yields in this way. The workup is very simple insofar as the volatiles are removed in vacuum and the products extracted from the residue with pentane. Evaporation of the pentane extracts gives reasonably pure products, which may be used for subsequent reactions without further purification. The residue containing the 1,3,5-substituted species usually are non-volatile, highly lipophilic, oily substances, which have a low tendency to crystallize. The *para*-disubstituted species form crystalline compounds and may be purified by recrystallization from pentane, but we did this only to obtain samples for elemental analysis because it results in a substantial loss of product. To ensure a successful conversion into the cyclopentadienyl-substituted arylsilanes it is therefore imperative to use starting materials of high purity, since only then can the extracted poly-cyclopentadienyl products be used without further purification.

It is well known that cyclopentadienylsilanes display fluxional behavior in the NMR spectrum [16]. Metallotropic (degenerate) and prototropic shifts (non-degenerate) give rise to interconversion of three different isomers (one Si-allyl, two Si-vinyl). The energy barrier for the prototropic shift is in the range (5–35 kcal/mol) appropriate for observations by temperature variable NMR spectroscopy. Coalescence leads to broadening of several resonances in the room temperature  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the silylcyclopentadienyl compounds described here. This effect and the presence of three isomers complicate the assignment of the signals especially in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum. Recording the spectra in the region of slow or fast exchange removes the problem of line broadening but is impractical for routine work. In the case of  $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$  (**8**, **11**) the room temperature resonances ( $^1\text{H}$ , 200 MHz) of the vinylic and allylic protons are broadened ( $\nu_{1/2} = 20\text{--}25$  Hz). From the temperature variable  $^1\text{H}$  NMR spectra of **8** the coalescence temperature was found to be 340 K, corresponding to an energy barrier for the hydrogen shift in of  $72.4 \pm 2$  kJ/mol [17]. For  $\text{Cp} = 1,3\text{-}(\text{t-Bu})_2\text{C}_5\text{H}_3$  (**9**, **12**) the room temperature signals of the two protons in the 4,5-position of 1,3-di-*t*-butylcyclopentadiene are broadened beyond recognition.

Recording of the spectra of **8** and **11** at 373 K in the fast exchange region revealed two signals at  $\delta = 4.65$  ppm corresponding to the averaged "missing" 4,5-protons.

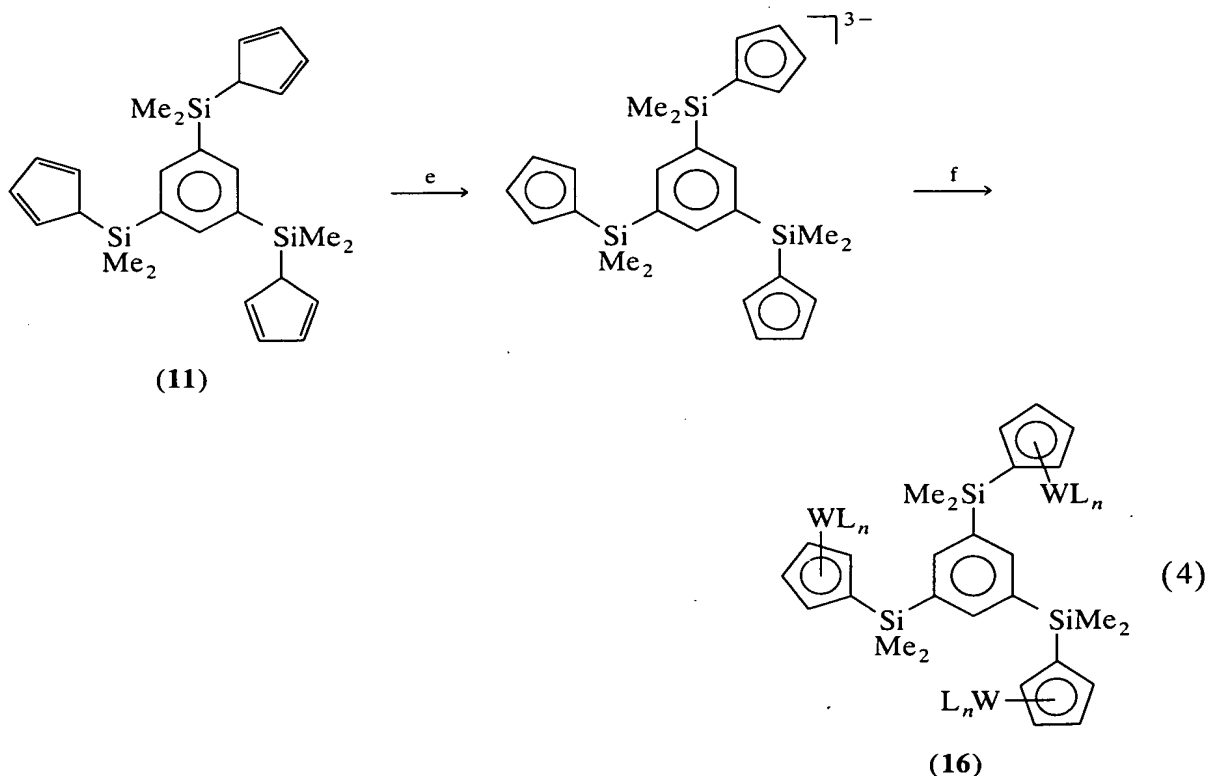
The flexibility of the use of arylsilyl bromides as starting materials is demonstrated by the fact that the cyclopentadienyl system is not limited to  $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ . So far we have tried the Cp-nucleophiles  $(1,3\text{-}^t\text{Bu})_2\text{C}_5\text{H}_3$  and  $\text{HC}_5(\text{CH}_3)_4$ , and in the case of **5** and **7** compounds containing two or three cyclopentadienyl groups are produced. The analogous reaction of **6** with  $\text{KC}_5\text{H}_5$  gave only minute quantities of the expected product. We expect that this type of reaction will be applicable to other cyclopentadienide systems.

After the successful synthesis of a number of polycyclopentadienyl compounds we decided to see whether these polyfunctional ligands could be used for the synthesis of species with several metals bound in a  $\eta^5$ -fashion. Thus we investigated the reactions of the mono-, bis- and tris-cyclopentadienyl compounds  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{H}_5)$ ,  $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{H}_5))_2$  and  $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{H}_5))_3$  with  $\text{NaH}$ ,  $(\text{MeCN})_3\text{W}(\text{CO})_3$  and  $\text{MeI}$  (eq. 3).



(d)  $+ 2n \text{ NaH}$ ;  $+ n (\text{MeCN})_3\text{W}(\text{CO})_3$ ;  $+ 2n \text{ MeI}$   
 $(n = 1:14; n = 2:15; n = 3:16)$

These reactions may be carried out in a one-pot manner. The pentane extracts of the arylsilylcyclopentadienes are dissolved in THF and a two-fold excess of  $\text{NaH}$  is added. After hydrogen evolution has ceased,  $(\text{MeCN})_3\text{W}(\text{CO})_3$  is added to the suspension to form the tungstate, which is then quenched with an excess of  $\text{MeI}$ . In all three cases, the reactions proceed under mild conditions to give good yields of the half-sandwich complexes.



(e)  $+ 6 \text{ NaH}$ ; (f)  $+ 3 (\text{CO})_3\text{W}(\text{CH}_3\text{CN})_3$ ,  $+ 6 \text{ MeI}$  ( $\text{WL}_n = \text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$ )

Even compound **11** is triply deprotonated without difficulties. After triple addition of the  $W(CO)_3$  fragment and treatment with MeI, compound **16** is isolated; the 49% yield is remarkable since nine bonds are formed in the course of this one-pot reaction. Surprisingly we have never isolated metal complexes resulting from incomplete deprotonation of **11**. Compounds **14**, **15** and **16** are yellow, air-stable solids, which were purified chromatographically. Their spectroscopic data and elemental analyses are consistent with the above formulation.

Future research will be directed towards incorporating several different metals, with a view to observing metal-metal interactions and perhaps cooperative effects.

## Experimental

All reactions were carried out under argon using Schlenk techniques. Commercially available solvents and reagents were purified by standard methods [18]. Chromatography: silica MN 60. NMR: recorded at 300 K on a Bruker AC 200F ( $^1H$  NMR 200,  $^{13}C$  NMR 50 MHz) or Varian Unity 300 ( $^1H$  NMR 300,  $^{13}C$  NMR 75,  $^{29}Si$  NMR 59.6 MHz).  $^1H$  NMR spectra were recorded in  $CDCl_3$  ( $CHCl_3$  7.26 ppm),  $^{13}C$  NMR in  $CDCl_3$  (77.0 ppm) or  $C_6D_6$  (128.0 ppm) and  $^{29}Si$  NMR ( $C_6D_6$ , TMS (0.0 ppm),  $Cr(acac)_3$  relaxation reagent). Elemental analysis: Mikroanalytisches Laboratorium der Chemischen Laboratorien Universität Freiburg. IR: Bruker IFS 25, Nujol mulls between NaCl plates. Starting materials:  $HC_5H_3(t-C_4H_9)_2$  [19],  $HC_5HMe_4$  [20],  $(MeCN)_3W(CO)_3$  [21],  $KCp$  ( $Cp = C_5H_5$ ,  $C_5HMe_4$ ,  $C_5H_3(t-C_4H_9)_2$ ) prepared from  $CpH$  and  $KH$  in THF.  $PhSiMe_2(C_5H_5)$  [22] was prepared from  $KCp$  and  $PhSiMe_2Br$ . The procedure described by Fink [15] for the synthesis of 1,2-bis-(dimethylsilyl)-benzene was adapted for the preparation of the silanes described here. As an example the preparation of  $1,3,5-C_6H_3(SiMe_2H)_3$  is described in detail. A similar procedure was used for  $1,4-C_6H_4(SiMe_2H)_2$  and  $2,6-C_5NH_3(SiMe_2H)_2$ .

### Synthesis of $1,3,5-C_6H_3(SiMe_2H)_3$

To a mixture of  $Me_2SiClH$  (47.3 g, 0.5 mol) and magnesium (12.2 g, 0.5 mol) in 150 ml of THF was added a solution of  $1,3,5-C_6H_3Br_3$  (31.5 g, 0.1 mol) in 100 ml of THF. The rate of addition was adjusted to maintain a gentle reflux. The mixture was subsequently heated under reflux for 3 h. The volatiles were removed under vacuum and the product extracted from the solid residue three times with 200 ml of hexane. The solvent was removed under reduced pressure and the product distilled in vacuum.

$1,4-C_6H_4(SiMe_2H)_2$  (**1**): b.p.  $95^\circ C/10$  Torr; yield: 85%.  $^1H$  NMR:  $\delta$  0.34 (d,  $SiMe_2$ ,  $^3J = 3.7$  Hz), 4.42 (hept.,  $^3J = 3.7$  Hz,  $SiH$ ), 7.54 (s,  $ArH$ ) ppm.

$2,6-C_5H_3N(SiMe_2H)_2$  (**2**): b.p.  $110^\circ C/10$  Torr; yield: 61%.  $^1H$  NMR:  $\delta$  0.40 (d,  $^3J = 3.7$  Hz,  $SiMe_2$ ), 4.47 (hept.,  $^3J = 3.7$  Hz,  $SiMe_2$ ), 7.46 (s,  $ArH$ ) ppm.

$1,3,5-C_6H_3(SiMe_2H)_3$  (**3**): b.p.  $60^\circ C/0.1$  Torr; yield: 75%.  $^1H$  NMR:  $\delta$  0.41 (d,  $^3J = 3.7$  Hz,  $SiMe_2$ ), 4.49 (hept.,  $^3J = 3.7$  Hz,  $SiH$ ), 7.78 (s,  $ArH$ );  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  -3.69 ( $SiMe_2$ ), 135.97 ( $ArSi$ ), 140.57 ( $ArH$ ) ppm.

### General procedure for the reaction $Ar(SiMe_2H)_n \rightarrow Ar(SiMe_2Cl)_n$

Chlorine gas was bubbled through an ice-cooled stirred solution of 20 g of the silane in 100 ml of  $CCl_4$  until a yellow color persisted (ca. 1 h). Stirring was

continued for another 30 min, then  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  and  $\text{CCl}_4$  were removed under vacuum. (The remaining pale yellow chlorosilanes are usually pure enough to be used without further purification, but may be distilled to give colorless materials.) The yield of the distilled products are  $> 90\%$ .

1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$  (**4**): b.p.  $110^\circ\text{C}/0.1$  Torr.  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  0.71 (s,  $\text{SiMe}_2$ ), 7.93 (s, ArH) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.87 ( $\text{SiMe}_2$ ), 136.2 (s, ArSi), 139.7 (s, ArH) ppm.  $^{29}\text{Si}$  NMR:  $\delta$  20.8 ppm.

*General procedure for the reaction  $\text{Ar}(\text{SiMe}_2\text{H})_n \rightarrow \text{Ar}(\text{SiMe}_2\text{Br})_n$*

A 25% solution of  $\text{Br}_2$  (1.1 equiv. of  $\text{Br}_2$  per SiH group) in  $\text{CCl}_4$  was added dropwise to an ice-cooled, stirred mixture of 20 g of the silane in 100 ml  $\text{CCl}_4$ . Stirring was continued for another 30 min, then  $\text{HBr}$ ,  $\text{Br}_2$  and  $\text{CCl}_4$  were removed under vacuum. The bromosilanes were produced in almost quantitative yields. Compounds **5** and **6** were distilled; **5** is a solid, but **6** and **7** form highly viscous oils or waxy solids.

1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{Br})_2$  (**5**): b.p.  $130^\circ\text{C}/0.1$  Torr.  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  0.83 (s,  $\text{SiMe}_2$ ), 7.67 (s, ArH) ppm.

2,6- $\text{C}_5\text{NH}_3(\text{SiMe}_2\text{Br})_2$  (**6**): b.p.  $130^\circ\text{C}/0.1$  Torr.  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  0.77 (s,  $\text{SiMe}_2$ ), 7.56 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, ArH), 7.67 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, ArH) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.27 ( $\text{SiMe}_2$ ), 128.88 (3,5-ArH), 133.04 (4-ArH), 162.97 (2,6-Ar) ppm.

1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{Br})_3$  (**7**):  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  0.87 (s,  $\text{SiMe}_2$ ), 7.95 (s, ArH);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.78 ( $\text{SiMe}_2$ ), 132.68 (ArH), 138.28 (ArSi) ppm.

*General procedure for the reaction  $\text{Ar}(\text{SiMe}_2\text{Br})_n \rightarrow \text{Ar}(\text{SiMe}_2\text{Cp})_n$*

A solution of  $\text{Ar}(\text{SiMe}_2\text{Br})_n$  (50 mmol) in 200 ml of THF was added to an ice-cooled stirred suspension of  $\text{KCp}$  (1.1 equiv. per  $\text{SiMe}_2\text{Br}$  group) in 200 ml of THF. The mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 3 h. The volatiles were evaporated under vacuum, hexane (200 ml) was added, and the suspension was filtered through silica. After removal of the hexane under vacuum the colorless  $\text{Ar}(\text{SiMe}_2\text{Cp})_n$  compounds remained and were used without further purification.

The 1,4-substituted compounds are solids, and may be recrystallized from pentane to give samples of analytical purity. The 1,3,5-substituted compounds form highly viscous oils. (The yields given refer to the crude products)

1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{H}_5))_2$  (**8**): yield: 76%.  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  0.20 (s,  $\text{SiMe}_2$ ), 3.64 (br,  $\nu_{1/2} = 25$  Hz,  $\text{CHSi}$ ), 6.64 (br,  $\nu_{1/2} = 20$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 7.58 (s, ArH) ppm.  $^{29}\text{Si}$  NMR:  $\delta$  -3.4 ppm. Analysis Found: C, 74.20; H, 8.19.  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Si}_2$  (322.60) calc.: C, 74.46; H, 8.12%.

1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{H}_3(\text{t-Bu})_2))_2$  (**9**): yield: 73%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  0.25 (s,  $\text{SiMe}_2$ ), 1.13 (s, t- $\text{C}_4\text{H}_9$ ), 6.39 (s, CH), 7.53 (s, ArH) ppm.  $^1\text{H}$  NMR (toluene- $d_8$ , 373 K):  $\delta$  0.24 (s,  $\text{SiMe}_2$ ), 1.15 (s, t- $\text{C}_4\text{H}_9$ ), 4.64 (br,  $\nu_{1/2} = 10$  Hz,  $2 \times \text{CH}$ ), 6.43 (s, CH), 7.41 (s, ArH) ppm.  $^{29}\text{Si}$  NMR:  $\delta$  -4.9 ppm. Analysis Found: C, 78.67; H, 10.42.  $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{Si}_2$  (547.03) calc.: C, 79.04; H, 10.69%.

1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SiMe}_2(\text{HC}_5\text{Me}_4))_2$  (**10**): yield: 49%.  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  0.18 (s,  $\text{SiMe}_2$ ), 1.71 (s, CpMe), 1.75 (s, CpMe), 3.07 (br, CpH), 7.42 (s, ArH) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -3.89 ( $\text{SiMe}_2$ ), 11.31 (Me), 14.66 (Me), 54.75 ( $\text{CHSi}$ ), 132.86, 133.15 (ArH), 135.94, 139.80 ppm.  $^{29}\text{Si}$  NMR:  $\delta$  -2.9 ppm. Analysis Found: C, 76.45; H, 9.59.  $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{Si}_2$  (434.82) calc.: C, 77.35; H, 9.74%.



1,3,5- $C_6H_3(SiMe_2(C_5H_5))_3$  (**11**): yield: 65%.  $^1H$  NMR:  $\delta$  0.22 (s,  $SiMe_2$ ), 3.1 (br.  $CH_2$ ), 3.8 (br, allyl-CH), 6.65 (br, vinyl-CH), 7.69 (s, ArH) ppm.  $^{29}Si$  NMR:  $\delta$  -3.0 ppm.

1,3,5- $C_6H_3(SiMe_2(C_5H_3(t-Bu)_2))_3$  (**12**): yield: 55%.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  0.22 (s,  $SiMe_2$ ), 1.12 (s,  $t-C_4H_9$ ), 6.39 (s, CH), 7.72 (s, ArH) ppm.  $^1H$  NMR (toluene- $d_8$ , 373 K):  $\delta$  0.25 (s,  $SiMe_2$ ), 1.15 (s,  $t-C_4H_9$ ), 4.65 (br,  $\nu_{1/2}$  = 10 Hz,  $2 \times CH$ ), 6.45 (s, CH), 7.50 (s, ArH) ppm.  $^{29}Si$  NMR:  $\delta$  -4.0 ppm. Analysis Found: C, 75.58; H, 10.54.  $C_{36}H_{58}Si_3$  (575.12) calc.: C, 75.18; H, 10.17%.

1,3,5- $C_6H_3(SiMe_2(HC_5Me_4))_3$  (**13**): yield: 37%.  $^1H$  NMR:  $\delta$  0.22 (s,  $SiMe_2$ ), 1.77 (s, CpMe), 3.09 (br, CpH), 7.54 (s, ArH) ppm.  $^{29}Si$  NMR:  $\delta$  -3.1 ppm.

*General procedure for the reaction  $Ar(SiMe_2(C_5H_5))_n \rightarrow Ar(SiMe_2(C_5H_4)W(CO)_3Me)_n$*

$Ar(SiMe_2(C_5H_5))_n$  (1 mmol) was added to a suspension of NaH (two equiv. of NaH per SiCp unit) in THF at 0°C. After 30 min stirring  $(CO)_3W(CH_3CN)_3$  (one equiv. of tungsten complex per SiCp unit) was added, and then after 1 h at room temperature, MeI (two equiv. per SiCp unit) was added. After 1 h the volatiles were evaporated and the solid residue extracted with toluene. The toluene was removed in vacuo and the solid remaining purified by chromatography (toluene/hexane = 2/1).

$C_6H_5SiMe_2(C_5H_4)W(CO)_3Me$  (**14**): NaH (96 mg, 2 mmol),  $C_6H_5(SiMe_2(C_5H_5))$  (200 mg, 1 mmol),  $(CO)_3W(CH_3CN)_3$  (391 mg, 1 mmol), MeI (284 mg, 2 mmol). Yield: 370 mg (77%) yellow crystals. Anal. Found: C, 42.70; H, 3.90.  $C_{17}H_{18}O_3SiW$  (482.27) calc.: C, 42.34; H, 3.76%.  $^1H$  NMR:  $\delta$  0.34 (s, WMe), 0.52 (s,  $SiMe_2$ ), 5.16 ('t', 2.1 Hz,  $C_5H_4$ ), 5.54 ('t', 2.1 Hz,  $C_5H_4$ ), 7.33–7.39 (m, ArH), 7.49–7.53 (m, ArH) ppm. IR ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(CO)$  1910, 2011.

1,4- $C_6H_4(SiMe_2(C_5H_4)W(CO)_3Me)_2$  (**15**): NaH (96 mg, 2 mmol),  $p-C_6H_4(SiMe_2(C_5H_5))_2$  (161 mg, 0.5 mmol),  $(CO)_3W(CH_3CN)_3$  (391 mg, 1 mmol), MeI (284 mg, 2 mmol). Yield: 465 mg (52%) yellow crystals. Anal. Found: C, 38.57; H, 3.48.  $C_{26}H_{30}O_6Si_2W_2$  (892.47) calc.: C, 37.68; H, 3.39%.  $^1H$  NMR:  $\delta$  0.37 (s,  $WCH_3$ ), 0.54 (s,  $SiMe_2$ ), 5.19 ('t', 2.2 Hz,  $C_5H_4$ ), 5.58 ('t', 2.2 Hz,  $C_5H_4$ ), 7.55 (s, ArH) ppm.  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  -34.47 ( $WCH_3$ ), -1.94 ( $SiMe_2$ ), 95.82 ( $C_5H_4$ ), 96.49 ( $C_5H_4$ ), 96.99 (CHSi), 133.16 (ArH), 138.84 (ArSi), 216.12 (1,3-CO), 229.33 (2-CO) ppm.  $^{29}Si$  NMR:  $\delta$  -7.8 ppm. IR ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(CO)$  1912, 2008.

1,3,5- $C_6H_3(SiMe_2(C_5H_4)W(CO)_3Me)_3$  (**16**): NaH (48 mg, 2 mmol), 1,3,5- $C_6H_3(SiMe_2Cp)_3$  (156 mg, 0.35 mmol),  $(MeCN)_3W(CO)_3$  (411 mg, 1.05 mmol), MeI (284 mg, 2 mmol). Yield: 220 mg (49%) yellow powder. Anal. Found: C, 36.90; H, 3.19.  $C_{39}H_{42}O_9Si_3W_3$  (1290.6) calc.: C, 36.30; H, 3.28%.  $^1H$  NMR:  $\delta$  0.34 (s,  $WCH_3$ ), 0.55 (s,  $SiCH_3$ ), 5.15 ('t', 2.1 Hz,  $C_5H_4$ ), 5.58 ('t', 2.1 Hz,  $C_5H_4$ ), 7.75 (s, ArH) ppm.  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  -34.44 (WMe), -1.82 ( $SiMe_2$ ), 95.63 ( $C_5H_4$ ), 96.63 ( $C_5H_4$ ), 97.11 (CHSi), 135.97 (ArH), 140.18 (ArSi), 216.13 (1,3-CO), 229.29 (2-CO) ppm.  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  -8.1. IR ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(CO)$  1912, 2007.

## Acknowledgments

I thank Prof. H. Vahrenkamp for generous support and the Bayer AG for a gift of  $Me_2SiHCl$ .

## References

- 1 P.L. Pauson and T.J. Kealy, *Nature*, 168 (1951) 1039; S.A. Miller, T.A. Tebboth and J.F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, (1952) 632.
- 2 D.W. Macomber, W.P. Hart and M.D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.*, 12 (1982) 1; Y.N. Kreitsberger and O.Y. Neiland, *Russ. Chem. Rev.*, 49 (1980) 9; M.I. Bruce and A.H. White, *Aust. J. Chem.*, 43 (1990) 949.
- 3 *Comprehensive Organometallic Chemistry*, F.G.A. Stone, G. Wilkinson and E.W. Abel (Eds.), Pergamon, London, 1982.
- 4 P. Jutzi and R. Dickbreder, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1750; H. Atzkern, B. Huber, F.H. Köhler, G. Müller and R. Müller, *Organometallics*, 10 (1991) 238; E.E. Bunuel, L. Valle, N.L. Jones, P.J. Carroll, M. Gonzalez, N. Munoz and J.M. Manriquez, *Organometallics*, 7 (1988) 789; D.A. Gronbeck, S.A. Matchett and M. Rosenblum, *Tetrahedron. Lett.*, 31 (1990) 4977.
- 5 P.A. McGovern and K.P.C. Vollhardt, *Synlett.*, (1990) 493.
- 6 C.J. Curtis and R.C. Hallwanger, *Organometallics*, 10 (1991) 3220.
- 7 T.E. Bitterwolf and A.L. Rheingold, *Organometallics*, 10 (1991) 3856.
- 8 W. Abriel, G. Baum, J. Heck and K.A. Kriebisch, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1767.
- 9 T.L. Tisch, T.J. Lynch and R. Dominguez, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 265; M.E. Wright and V.W. Day, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 43; R. Boese, R.L. Myrabo, D.A. Newman and K.P.C. Vollhardt, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 589; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 549.
- 10 H. Plenio, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2185.
- 11 T.J. Lynch, R. Dominguez and M.C. Helveston, *Organometallics*, 7 (1988) 2566; P.D. Beer, *Chem. Soc. Rev.*, 18 (1989) 409.
- 12 T. Kinoshita, S. Tatsumi, Y. Zanka, S. Tsuji, Y. Takamuki, M. Fukumasa, K. Takeuchi and K. Okamoto, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 6673; W.W. Slusarek and T.J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1058.
- 13 J. Szymoniak, J. Besancon, A. Dormond and C. Moise, *J. Org. Chem.*, 55 (1990) 1430.
- 14 P.A. Wegner and V.A. Uski, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 646.
- 15 W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, (1974) 1009.
- 16 P. Jutzi, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 983.
- 17 Temperature variable  $^1\text{H}$  NMR spectra of **8** in toluene- $d_8$  were evaluated according to the Eyring equation for the collapse of the AA'BB' signals of the Cp-vinyl protons. J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, 1982.
- 18 D.D. Perrin and W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Compounds*, 3rd ed., Pergamon Press, Oxford, 1988.
- 19 C.G. Venier and E.W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2808.
- 20 F.X. Kohl and P. Jutzi in R.B. King, J.J. Eisch (Eds.), *Organomet. Synth. Vol. III*, Elsevier, Amsterdam 1986, p. 489; G. Schmitt and S. Özman, *Chem.-Ztg.*, 100 (1979) 143.
- 21 F. Edelmann, P. Behrens, S. Behrens and U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 333.
- 22 M. Kira, M. Watanabe and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7780.

とができる。分子量  $M_r$  は次式から決定できる。

$$M_r = K_b 1000 w_2 / \Delta T w_1 \quad (K_b: \text{モル凝固点降下})$$

$$M_r = K_f 1000 w_2 / \Delta T w_1 \quad (K_f: \text{モル沸点上昇})$$

$w_2, w_1$  は溶媒および溶質の質量,  $\Delta T$  は観測された凝固点降下または沸点上昇温度。

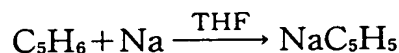
$K_b, K_f$  および種々の溶媒の凝固点, 沸点は日本化学会編, “化学便覧 (基礎編)” 参照。

(i) 凝固点降下 溶媒に溶解する有機金属化合物で分子量約 500 程度までの物質に適用できる。十分に乾燥脱気した溶媒を用いることが肝要であり, 測定はアルゴン気流下で行う。簡易には図 1・18 のような装置を用いることができる。ベックマン精密温度計, かきまぜ棒 (上部を耐圧管でキャップする) を取り付け装置を真空下十分乾燥した後に系内をアルゴン置換する (コック A を開く)。コック B を開き外筒内を真空に保つ。コック A からアルゴンを流しながら溶媒または溶液 (5 ml 程度) をシリンジで装置内に移す。コック B 部分までを氷を入れたジュワーびんに入れ, かきまぜ棒をゆっくり動かしながら温度変化を記録する。

(ii) 沸点上昇 精密な沸点上昇測定は圧力測定を必要とするうえに, 沸点そのものが明確な熱転移点を意味せず, 測定値にかなり大きな誤差を生じる。しかし, 溶媒中で加熱することにより初めて溶解する物質もあり, 現在でも有効な測定手段となっている。種々の装置が設計されているが図 1・19 に示したものは有機マグネシウムの各種溶媒中での分子量測定に利用され良い結果が得られている。系内を真空乾燥した後にアルゴン置換し, 試料をコック (A) より導入する。外形 0.2 mm 程度の白金抵抗線 (C) に 4~10 V, 5 A の電流を流し溶液を沸騰させそのときの温度変化を測定する。沸点上昇用ベックマン温度計を (B) に取り付け, 測定溶液は使用後コック (D) より廃棄する。装置全体を底に穴を開けた特殊ジュワーびんに入れ, 上部および下部には断熱材をつめて熱の放散を防ぐことが重要である。

### 1・2・6 配位子原料合成法

#### a. シクロペンタジエニルナトリウム<sup>1,2)</sup>



【窒素気流下】 窒素導入用 T 字管を上部に取り付けた玉入冷却管 (バッファー

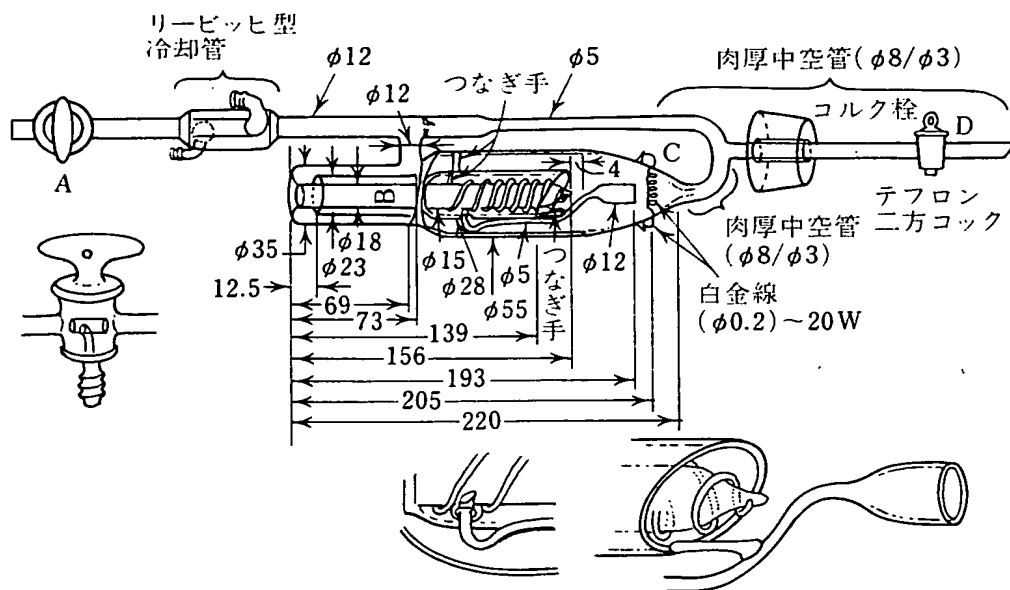


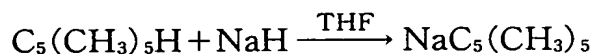
図 1・19 沸点上昇測定装置

として使用し水は流さない), セプタムキャップ付き導入管, 活栓, マグネチックスターラーを 500 ml の三つ口フラスコに装着し, 容器内を減圧後高純度窒素 (またはアルゴン) で置換する。乾燥したリグロイン中で薄く切ったナトリウム (6 g), 次いで乾燥テトラヒドロフラン (200 ml) を活栓を開けて加える。活栓をすり付き温度計に置き換えた後, 磁気かくはんを行う。蒸留精製したシクロペンタジエン 1~2 ml をシリンジを用い針をセプタムキャップに刺し込んで室温で加える。水素ガスの発生が見られなくなったら (約 10 分後), 新たにシクロペンタジエン 1~2 ml を加える。反応温度が 40℃ を越えないよう注意しながらこの操作を繰り返し, シクロペンタジエンを全量で 25 ml 加える。反応温度が上がりすぎると反応が激しくなり極めて危険である (シクロペンタジエンの滴下漏斗にによる添加は実験の安全上避けること)。純粋なシクロペンタジエニルナトリウムの THF 溶液は無色透明である。微量の空気が混入したり, 溶媒やジエンが酸化されていると桃色~赤色になるが, 通常そのまま使用できる。反応はシクロペンタジエンに対して 70~80% 収率で進む。精製が必要なときはいったん溶媒を留去した後に, 残存するシクロペンタジエンおよびジシクロペンタジエンをヘキサンで洗い出し, 再びテトラヒドロフランを加え溶液とする。使用前にテトラヒドロフラン溶液の一部を取り出し加水分解を行ってからフェノールフタレインを指示薬にして 0.1 M 希塩酸で滴定を行い濃度を決定する (過剰に酸を加え逆滴定の方がよい)。乾燥した粉末は空气中で発火する。対応するリチウム塩はブチルリチ

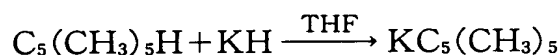
ウムのヘキサン溶液 (1 M) にシクロペンタジエン (1.1 当量) をゆっくり滴下して合成する。生成した沈殿はヘキサンを留去後、テトラヒドロフランを加えると溶解する。

- 1) K. Hafner and H. Kaiser, *Org.Synth.*, V, 1088 (1973).
- 2) R. B. King and F. G. A. Stone, *Inorg. Synth.*, 7, 99 (1963).

b. ペンタメチルシクロペンタジエニルナトリウム



ペンタメチルシクロペンタジエニルカリウム



ペンタメチルシクロペンタジエニルリチウム



【窒素気流下】 反応容器はシクロペンタジエニルナトリウム合成に使用したものと同じでよい。ナトリウムはペンタメチルシクロペンタジエンと反応しないので NaH (4.8 g, 0.2 mol) をテトラヒドロフラン (400 ml) に懸濁したものを用いる。窒素雰囲気下でペンタメチルシクロペンタジエン (6.1 g, 0.1 mol, 市販品あり) を一度に加え還流を 72 時間続ける。過剰の NaH を沈殿させた後、テトラヒドロフラン可溶部を長い針を取り付けたシリンジを用い窒素置換した別の容器に移し、溶媒を留去する。残存するペンタメチルシクロペンタジエンを除去するために固体を乾燥後ヘキサン (100 ml) で洗い、再び減圧乾固した後にテトラヒドロフラン (400 ml) を加え溶解する。使用時は一部を取り出し、希塩酸で滴定して濃度決定を行う。ペンタメチルシクロペンタジエニルカリウムも同様にして合成できるが、KH も生成したカリウム塩もテトラヒドロフランに溶解しにくいので、KH (0.1 mol) に対しペンタメチルシクロペンタジエンを過剰 (0.12 mol) に加える。反応は約 3 時間で終了する。溶媒を留去後、沈殿物を乾燥脱気ヘキサンで洗い残存するペンタメチルシクロペンタジエンを取り除く。テトラヒドロフランを加えて懸濁させた状態で使用する。リチウム塩はブチルリチウム (50 mmol) のヘキサン溶液 (50 ml) を 2 分間に 1 ml 程度の速度で、ペンタメチルシクロペンタジエン (45 mmol) のヘキサン (100 ml) 溶液に加える。滴下とともにペンタメチルシクロペンタジエニルリチウムが白色沈殿として生成する。ヘキサン可溶部をシリンジで取り出し、過剰のジエンとともに捨て去る。通常テトラヒド

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-213289

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 F 17/02識別記号 庁内整理番号  
6917-4H

⑬ 公開 平成1年(1989)8月28日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑭ 発明の名称 フェロセンの製造方法

⑮ 特 願 昭63-37617

⑯ 出 願 昭63(1988)2月22日

⑰ 発 明 者 藤 石 博 士 大分県大分市大字中の州2 昭和電工株式会社大分研究所  
内

⑱ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号

⑲ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

フェロセンの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 塩化鉄(Ⅱ)、シクロペンタジエンおよび水酸化アルカリをジメチルスルホキシド単独溶媒中で反応し、得られた反応混合物を減圧蒸留して、共沸によりフェロセンおよびジメチルスルホキシドを混合物として分離することの特徴とするフェロセンの製造方法
- (2) 塩化鉄(Ⅱ)、シクロペンタジエンおよび水酸化アルカリをジメチルスルホキシド単独溶媒中で反応し、得られた反応混合物に更にジメチルスルホキシドを加えてから減圧蒸留して、共沸によりフェロセンおよびジメチルスルホキシドを混合物として分離することの特徴とするフェロセンの製造方法
- (3) ジメチルスルホキシドとフェロセンの混合共沸溶液にジメチルスルホキシドとは非混和であって、フェロセンを溶解する液体を加えて、

フェロセンを抽出分離することの特徴とする特許請求の範囲第1項および第2項記載のフェロセンの製造方法

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、フェロセンの製造方法に関し、さらに詳しくは、塩化鉄(Ⅱ)、シクロペンタジエンを水酸化アルカリと反応させて、フェロセンを製造する方法に関する。

## 〔従来の技術〕

フェロセンは、一般にシクロペンタジニエル基( $\pi-C_5H_5$ )と遷移金属とが結合してサンドイッチ型の構造を示すメタロセンの類に属し、その中で最も安定なものである。また、フェロセンは、芳香族的な性質をもっているため、ベンゼンの置換反応を行なうときと同じ条件で核置換を起こさせることができ、非常に多くのフェロセン誘導体が知られている。この他、分子の中に鉄原子を含む有機遷移金属化合物であるため、触媒としても多方面で利用されている。

フェロセンの合成方法としては、無水塩化鉄(II)とシクロペンタジエンをジエチルアミン中で反応させる方法(例えば、Organic Syntheses, collective Vol IV, P476, John Wiley & Sons Inc. (1963))、無水塩化鉄(II)とナトリウムシクロペンタジエニドをテトラヒドロフラン中で反応させる方法(例えば、Nature, 168, 1039 (1951), JACS, 74, 5531 (1952))、無水塩化鉄(II)と臭化シクロペンタジエニルマグネシウムをテトラヒドロフラン中で反応させる方法(例えば、JACS, 76, 1970 (1954))、鉄粉とシクロペンタジエニルの熱反応による直接合成法(例えば、USP2898360)等が知られている。これに対し、塩化鉄(II) 4水和物を原料とする方法として Inorganic syntheses, No. 11, P120 McGraw Hill (1968) には、1,2-ジメトキシエタンを溶媒として用い、シクロペンタジエンおよび水酸化カリウムと反応させる合成方法がある。この方法は、1,2-ジメトキシエタンを反応溶媒として、水酸化カリウムおよびシクロペンタジエンを加えて充分攪拌し、

ジメチルスルホキシドに溶解した塩化鉄(II) 4水和物をゆっくり滴下しながら約1時間攪拌を行った後、1,2-ジメトキシエタン中に溶解しているフェロセンを取り出すために、大量の水を加えて濾過することにより、フェロセンを回収し、不純物等は水と共に濾液側に除去されるという合成法であって、溶媒の1,2-ジメトキシエタンのフェロセンに対する溶解力が大きいという性質を利用し、高収率であり、合成時間が短く、発熱等を伴わない安定反応であるなどの工業的に優れた特徴を有している。

しかし、反応主溶媒である1,2-ジメトキシエタンは、高価であり、回収工程を取り入れても、フェロセンを安価に製造することには限界があった。

また、溶媒系が1,2-ジメトキシエタンとジメチルスルホキシドの2種混合系になるため、溶媒回収は複雑な操作が必要となるという問題点があった。

一方、ジメチルスルホキシドを反応主溶媒とし

て用いたところ、反応の収率は高いがフェロセンの溶解性が1,2-ジメトキシエタンに比べ低いため、濾過、溶解、再結晶などの従来の手法では不純物等の除去が不十分となり、高純度品を得る点に問題点があった。

#### [課題点を解決するための手段]

本発明者は、上記の塩化鉄(II) 4水和物-水酸化カリウム法に於ける問題点を解決するために、反応系全体の見直しを行ない、単独溶媒系で実施出来る方法の検討を行なった。このため各種のアプロティック溶媒、例えばジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフランなどを使用して反応したが収率が低く実用化するには問題があった。

一方ジメチルスルホキシドは、上記の如く反応収率は良いとしても精製法に問題があり、この点の解決が必要とされた。しかるに、ジメチルスルホキシドを溶媒とした反応系を減圧蒸留したところ、驚くべきことにジメチルスルホキシドとフェロセンとが共沸状態にて、塔頂から回収され、し

かも、この操作に於いて反応副生成物および未反応物といった不純物は塔底に残留し、生成フェロセンの精製も同時に行なえ、操作の簡単化と高純度品を得るのにきわめて有効であることを見出したのである。

更に、ジメチルスルホキシドとフェロセンの分離は、ジメチルスルホキシドとは相互溶解せず、フェロセンを溶解する物質、例えば液状シクロパラフィンを該溶液に添加し、フェロセンをジメチルスルホキシド相から、シクロパラフィン相へ移行させ、シクロパラフィンを蒸発除去させる事に依り、純度の良いフェロセンを固体結晶として得ることを見出したのである。ここで、シクロパラフィンにはシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンがあるが、特にシクロヘキサンが好ましい。

更に、ジメチルスルホキシドとシクロパラフィンは各々回収再使用する事が可能であり、安価にフェロセンを製造する事が出来る。

[発明の構成の具体的説明]

以下、本件発明を詳しく説明する。

本発明に用いられる原料として塩化鉄(II)は、商業的に4水和物がもっとも安価で入手出来、そのまま用いることが可能である。中和剤としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリが使用出来る。

本発明の反応に用いられる原料のモル比は相当広範囲に実施可能であるが、一例をあげると塩化鉄を1として水酸化アルカリ5~15、好ましくは7~8、シクロペンタジエン2~2.5、ジメチルスルホキシド35~40(うち、塩化鉄(II)4水和物溶解のために10~12使用)が過している。

フェロセンの合成方法は、N<sub>2</sub>雰囲気中にジメチルスルホキシド25~27モルに対し、水酸化カリウム8モルを加えた後、シクロペンタジエン2~2.5モルを加えて、常温、常圧にて、攪拌を行なう。数分後、あらかじめジメチルスルホキシド10~12モルに塩化鉄(II)4水和物1モルを溶解した溶液を攪拌槽中にゆっくり注加し、

離することができる。

減圧蒸留工程直前に加えたジメチルスルホキシドは、減圧蒸留の冷却管中でのフェロセン結晶の堆積を防止する効果を有する。

上記操作により得られたジメチルスルホキシド溶液中のフェロセンを液状シクロパラフィン類、特に好ましくは、シクロヘキサンを抽剤としてジメチルスルホキシド溶液/抽剤=50/50の容量比で液-液抽出を行ない、抽剤中にフェロセンを移行させる。

抽剤中のフェロセンは、シクロパラフィンを常圧蒸留で分離を行なうことにより、固体結晶として容易に取り出すことが可能になると共に、回収されたシクロパラフィンは再び液-液抽出工程に循環利用される。

また、液-液抽出により、フェロセンを移行させた抽残液(ジメチルスルホキシド)はそのまま反応槽へ循環再使用する。

#### 【実施例1】

ジメチルスルホキシド120ml中に、水酸化

45~60分充分攪拌を行なう。このとき、生成したフェロセンは、大部分溶媒中に溶解しているが、一部過飽和状態となったものが溶液中に褐色の結晶状態で浮遊している。

次に、反応の溶媒として初めから加えても良いが、反応終了後にこの反応液に22~30モル、特に好ましくは25~27モルのジメチルスルホキシドを加え、温度90~100℃、圧力40mmHg以下で、減圧蒸留を行なうことによりジメチルスルホキシドとフェロセンが共沸状態で回収される。この共沸状態とは、ジメチルスルホキシドの蒸留に伴い、フェロセンが昇華温度(100℃以上)以下で同時に留出することをいう。また、ここで特異な現象として注目されるのは留出成分のジメチルスルホキシドに対するフェロセンの濃度が減圧度一定なら常に一定であり、他の不純物等を含まないということである。

つまり、この減圧蒸留工程を行なうことにより、製品であるフェロセンと反応溶媒であるジメチルスルホキシドとを他の不純物等から完全に分

カリウム30gを加え、常温でN<sub>2</sub>雰囲気で充分攪拌し、シクロペンタジエン11mlを加えた。10分後に、あらかじめ塩化鉄(II)4水和物13gをジメチルスルホキシド50mlに溶解した液をゆっくり滴下し、約60分充分攪拌を行ない反応を終了した。

このようにして、得られた反応液にジメチルスルホキシド120mlを加えた後、ヴィグリュ管と冷却管を取り付けた蒸留装置を用いて、液温が90℃となるようオイルバス温度を調整し、更に内圧が40mmHg以下になるように調整し、減圧蒸留によりジメチルスルホキシドとフェロセンを蒸発回収した。

上記回収液(ジメチルスルホキシド中にフェロセンが溶解している)と、等量のシクロヘキサンを用いて、液-液抽出を行ない、抽出相と抽残相に分けた。抽残相は、さらに新しいシクロヘキサンに接触させ抽出操作を行なった。この様な抽出操作を5回繰り返して得られた抽出相をまとめ、シクロヘキサンを蒸発させフェロセンを回収した



ところ収率は90%であった。抽残相は、残存フェロセンを2%、溶解シクロヘキサンを5%含むジメチルスルホキシドから成り、絞いてこれをそのまま溶媒として再度前と同様の手順によりフェロセンの合成に供したところ、収率が86%でフェロセンが得られ、溶媒の循環使用は十分に可能であった。

#### 〔比較例1〕

1.2-ジメトキシエタン120ml中に、水酸化カリウム50gを加え常温でN<sub>2</sub>雰囲気で充分攪拌し、シクロペンタジエン11mlを加えた。10分後にあらかじめ塩化鉄(II)4水和物13gをジメチルスルホキシド50mlに溶解した液をゆっくり滴下し、約60分充分攪拌を行ない反応を終了した。

このようにして得られた反応液を200gの水と6Nの塩酸180mlの入った中に流し込み、溶解していたフェロセンを再結晶させ、減圧濾過後、水で充分洗浄し乾燥させて固体結品を得た。フェロセンの収率は70%であった。濾液中の1、

2-ジメトキシエタンは、水と共沸をつくる他、ジメチルスルホキシド、塩酸を混合しているため、溶媒回収は非常に困難である。

#### 〔比較例2〕

実施例1において得られた反応液を200gの水と6Nの塩酸180mlの入った中に流し込み、溶解していたフェロセンを再結晶させ、減圧濾過後、水で充分洗浄し、乾燥させて固体結品を得た。収率は85%であった。濾液中のジメチルスルホキシドは、塩酸、水を混合しているため、溶媒回収は非常に困難である。

#### 〔効果〕

本発明に依れば、フェロセン製造における反応溶媒の回収が容易であり、またフェロセンを純度よく安価に製造する事が可能である。

特許出願人	昭和電工株式会社
代理人	弁理士 菊地 精一

**(54) PRODUCTION OF ALKOXYSILANE**

(11) 1-213287 (A) (43) 28.8.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-39794 (22) 23.2.1988  
 (71) SHOWA DENKO K.K. (72) SUMIO SOYA(2)  
 (51) Int. Cl. C07F7/04

**PURPOSE:** To obtain the title compound in high activity and selectivity, by reacting silicon with an aliphatic alcohol in a solvent in the presence of both a copper catalyst and a specific metallic salt.

**CONSTITUTION:** (A) Silicon of  $\geq 80\%$  purity with an average diameter of preferably  $\leq 500\mu$  is reacted with (B) an aliphatic alcohol such as preferably methyl alcohol in (C) a solvent such as hydrogenated triphenyl (1ml/10l based on 1g metallic silicon) in the presence of both (D) a copper catalyst such as cuprous chloride (0.001~0.5mol. based on 1mol. component A) and (E) one or more than one metallic salts selected from the group consisting of halides such as LiCl, sulfates such as  $K_2SO_4$ , nitrates such as  $Al(NO_3)_3$  and phosphates such as  $KH_2PO_4$  (preferably 0.001~0.03mol. based on 1mol. component D) at 100~300°C to afford the aimed compound.

**(54) PRODUCTION OF FERROCENE**

(11) 1-213289 (A) (43) 28.8.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-37617 (22) 22.2.1988  
 (71) SHOWA DENKO K.K. (72) HIROSHI FUJISHI  
 (51) Int. Cl. C07F17/02

**PURPOSE:** To obtain the subject compound used for a catalyst, etc., with industrial advantage, by reacting ferrous chloride, cyclopentadiene and an alkali in a sole solvent of dimethyl sulfoxide and subsequently separating the reaction product and the solvent as a mixture thereof while carrying out azeotropic distillation under reduced pressure.

**CONSTITUTION:** An alkaline metal hydroxide (e.g., potassium hydroxide) is added to a sole solvent of dimethyl sulfoxide and sufficiently stirred at the ordinary temperature in an atmosphere of nitrogen followed by adding cyclopentadiene thereto. A dimethyl sulfoxide solution of a ferrous chloride (e.g., ferrous chloride tetrahydrate) is subsequently added thereto dropwise and slowly and reacted for 60min under sufficient stirring. The reaction product, ferrocene, and the solvent, dimethyl sulfoxide, are then separated as a mixture by azeotropic distillation of the resultant reaction mixture under reduced pressure to provide the aimed compound.

**(54) NOVEL PHOSPHORYL GLUCOSAMINE DERIVATIVE**

(11) 1-213290 (A) (43) 28.8.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-38879 (22) 22.2.1988  
 (71) TOHO YAKUHI KOGYO K.K.(1) (72) AKIRA HASEGAWA(2)  
 (51) Int. Cl. C07H13/06//A61K31/70

**NEW MATERIAL:** A compound of the formula (n is 8, 10 or 12).

**EXAMPLE:** 2-deoxy-2-(3-hydroxydodecanamide)-3-O-[3-(3-hydroxytetradecanoyloxy) tetradecanoyl]-4-O-phosphono-D-glucopyranose.

**USE:** Having limulus and mitogen activities, inductivity of tumor necrosis factor and interferon, etc., and useful as a medicine, etc.

**PREPARATION:** For example, a glucosamine derivative such as benzyl 2-amino-2-deoxy-4,6-O-isopropylidene- $\beta$ -D-glucopyranoside, etc., is used as a starting raw material and acylated by using a hydroxylacyl group and a desired hydroxylacyl group in which an amino group at C-2 position and a OH group at C-3 position are respectively protected. The resultant compound is then subjected to the removal of the isopropylidene group and OH group at C-6 position is protected followed by diphenyl phosphorylation of OH group at C-4 position. Deprotecting is finally carried out by removing phenyl groups from the diphenyl phospholyl group.

